

**Zur Synthese  
von [n.1.1] Propellanen**

**Klaus Semmler**







Zur Synthese von [n.1.1]Propellanen

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Klaus Semmler

aus Ingolstadt

---

1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies
2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Bei der Fakultät eingereicht am 15.4.1986

Tag der mündlichen Prüfung: 4.6.1986

Meinen Eltern



Du mußt dich zu gewissen Dingen,  
willst du sie tun, geradzu zwingen!  
Trotzdem wirkt das - was dir gelungen -  
oft zwingend leicht und ungezwungen.

Heinz Erhardt



Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von November 1982 und September 1985.

Meinem Lehrer danke ich ganz herzlich. Er hat meine experimentelle Tätigkeit durch viele Anregungen und Ratschläge gefördert und durch die Diskussion von Schwierigkeiten und ungeklärten Fragen stets bereitwillig unterstützt.

Allen, die auf recht unterschiedliche Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken

- meinen Freunden am Institut
- den Damen und Herren des Physikalischen und Mikroanalytischen Labors, insbesondere Herrn Huber und Herrn Schulz, für die stets rasche Anfertigung von Spektren und Elementaranalysen
- Herrn Seidl für die Aufnahme der Massenspektren
- Herrn D. Schlosser und Herrn Dr. H. Köpf für die Aufnahme vieler  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren
- Herrn Prof. Dr. G. Germain und seinen Mitarbeitern für die Röntgenstrukturanalyse
- meinen Forschungspraktikanten Annemarie Denk, Josef Murr, Marion Tiedtke, Günter Hausinger, Günter Strobl und Jakob Ruhdorfer für die tatkräftige Mithilfe am experimentellen Programm
- und nicht zuletzt Hedwig für ihr Verständnis, das sie meiner Arbeit entgegenbrachte.



I N H A L T

|      |                                                                                                             |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.   | Einleitung und Problemstellung                                                                              | 1  |
| II.  | Nukleophile Substitutions- und Additionsreaktionen von 1-Tricycloheptyllithium ( <u>26</u> )                | 7  |
| 1.   | Allgemeines                                                                                                 | 7  |
| 2.   | Monosubstituierte Derivate von <u>13</u>                                                                    | 9  |
| 3.   | Disubstituierte Derivate von <u>13</u>                                                                      | 11 |
| 3.1. | Darstellung von Biscarbinolverbindungen                                                                     | 12 |
| 3.2. | Bromierung der Tricycloheptylcarbinole am zweiten Brückenkopf                                               | 13 |
| 3.3. | Einführung der Methoxycarbonylgruppe in die 7-Position der Tricycloheptylcarbinole <u>31b</u> und <u>32</u> | 14 |
| III. | Hydroxycarbonsäuren und $\gamma$ -Lactone                                                                   | 16 |
| 1.   | Allgemeines                                                                                                 | 16 |
| 2.   | Reaktionen von brückenkopflithiierten Tricycloheptanen mit pulverisiertem Kohlendioxid                      | 17 |
| 2.1. | Darstellung der Carbonsäuren <u>45</u>                                                                      | 17 |
| 2.2. | Säurekatalysierte Umlagerung von <u>45b</u>                                                                 | 17 |
| 3.   | Reaktion von <u>26</u> mit Kohlendioxid-Gas                                                                 | 23 |
| 4.   | Versuch der Darstellung von Oxa[3.1.1]-propellanen                                                          | 24 |
| IV.  | Oxidationsreaktionen von Tricycloheptylcarbinolen                                                           | 26 |
| 1.   | Oxidationen mit Chrom(VI)-oxid                                                                              | 26 |
| 1.1. | Allgemeines                                                                                                 | 26 |

|       |                                                                                             |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.2.  | Präparatives                                                                                | 27 |
| 1.3.  | Stabilität der Tricycloheptylketone                                                         | 29 |
| 1.4.  | NMR-Spektren der Tricycloheptylketone                                                       | 31 |
| 2.    | Thermische Isomerisierung von <u>58a</u>                                                    | 36 |
| 3.    | Oxidationen mit Silber(I)-carbonat                                                          | 37 |
| V.    | Kondensationsreaktionen von 1,7-Diacyltri-<br>cyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptanen        | 40 |
| 1.    | Aldol- und Claisen-artige Reaktionen                                                        | 40 |
| 2.    | Umsetzungen mit Hydrazin und Diaminen                                                       | 42 |
| VI.   | Eine neue, unerwartete Reaktion der 1,7-Diacyl-<br>tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptane | 44 |
| 1.    | Allgemeines zur Darstellung von <u>82</u>                                                   | 44 |
| 2.    | Der Einfluß von Substituenten                                                               | 47 |
| 3.    | Die Rolle des DMSO                                                                          | 47 |
| 4.    | Einfluß der Reaktionsbedingungen                                                            | 48 |
| 5.    | Umsetzungen mit [d <sub>6</sub> ]-DMSO                                                      | 48 |
| 6.    | Diskussion eines möglichen Mechanismus                                                      | 40 |
| VII.  | Wittig-Reaktionen                                                                           | 52 |
| 1.    | Allgemeines                                                                                 | 52 |
| 2.    | Darstellung von <u>103</u>                                                                  | 55 |
| 3.    | Bis-Wittig-Reaktionen                                                                       | 56 |
| VIII. | "McMurry-Reaktionen"                                                                        | 58 |
| 1.    | Allgemeines                                                                                 | 58 |
| 2.    | Reaktionen von <u>58c</u> mit dem McMurry-Reagens                                           | 60 |
| 2.1.  | Präparatives                                                                                | 60 |
| 2.2.  | Zum Mechanismus der Reduktion der zentralen<br>Bicyclobutan-Bindung                         | 61 |

|      |                                                                                                               |    |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.   | Reaktionen von <u>58a</u> mit dem McMurry-Reagens                                                             | 63 |
| IX.  | Versuche zur Öffnung der Zentralbindung von<br>Tricycloheptanen                                               | 66 |
| 1.   | Vorbemerkungen                                                                                                | 66 |
| 2.   | Reduktion von <u>58</u> mit Aluminiumamalgam                                                                  | 67 |
| 2.1. | Allgemeines                                                                                                   | 67 |
| 2.2. | Umsetzungen mit <u>58c</u>                                                                                    | 67 |
| 2.3. | Umsetzungen mit <u>58a</u>                                                                                    | 68 |
| X.   | Strategien und Vorstufen zur Synthese von<br>[1.1.1]Propellanen                                               | 70 |
| 1.   | Thermodynamische Betrachtungen                                                                                | 70 |
| 2.   | Epoxide als Vorstufen                                                                                         | 73 |
| 2.1. | Allgemeines                                                                                                   | 73 |
| 2.2. | Darstellung von <u>139</u>                                                                                    | 74 |
| 3.   | Bicyclo[1.1.0]but-1-ylcarbiny1-p-tolyl-<br>sulfonate                                                          | 76 |
| 4.   | Synthese der 7-Bromtricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-<br>1-yl-carbiny1chloride <u>152</u> und <u>153</u>  | 78 |
| XI.  | Darstellung von Tetracyclo[5.1.0.0 <sup>1,6</sup> .0 <sup>2,7</sup> ]-<br>octan, einem neuen [1.1.1]Propellan | 80 |
| 1.   | Metallreduktionen                                                                                             | 80 |
| 2.   | Umsetzungen von <u>153</u> mit tert-Butyllithium                                                              | 82 |
| 2.1. | Nachweis von <u>155</u>                                                                                       | 82 |
| 2.2. | Tiefemperatur- <sup>1</sup> H-NMR-Versuch zum Nachweis<br>von <u>14</u>                                       | 85 |
| 2.3. | Darstellung von <u>14</u>                                                                                     | 88 |
| 3.   | Reaktion von <u>153</u> mit BuLi                                                                              | 88 |

|       |                                                            |     |
|-------|------------------------------------------------------------|-----|
| XII.  | Chemische und spektroskopische Eigenschaften von <u>14</u> | 90  |
| 1.    | Kernresonanzspektren                                       | 90  |
| 2.    | Massenspektrum von <u>14</u>                               | 92  |
| 3.    | Thermische Stabilität von <u>14</u>                        | 93  |
| 4.    | Infrarotspektren                                           | 94  |
| 5.    | Reaktion von <u>14</u> mit Thiophenol                      | 95  |
| XIII. | Ein neuer Weg zum [1.1.1]Propellan <u>11</u>               | 97  |
| 1.    | Allgemeines                                                | 97  |
| 2.    | Umsetzung von <u>167</u> mit t-BuLi                        | 99  |
| 3.    | Umsetzung von <u>167</u> mit BuLi                          | 101 |
| 4.    | Darstellung von <u>11</u>                                  | 104 |
| XIV.  | Abschließende Betrachtungen                                | 105 |

#### EXPERIMENTELLER TEIL

|    |                                      |     |
|----|--------------------------------------|-----|
| I. | Allgemeines                          | 108 |
| 1. | Physikalische Meßgeräte              | 108 |
| 2. | Gaschromatograph                     | 108 |
| 3. | Schichtchromatographie               | 108 |
| 4. | Lösungsmittel                        | 109 |
| 5. | Allgemeine Arbeitsweisen             | 109 |
| 6. | Herkunft der wichtigsten Chemikalien | 109 |

|      |                                                                                                        |     |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| II.  | Nukleophile Additionsreaktionen des<br>1-Tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptyllithiums ( <u>26</u> ) | 110 |
| 1.   | <u>26</u> und Acetaldehyd                                                                              | 110 |
| 2.   | <u>26</u> und Formaldehyd                                                                              | 111 |
| 3.   | <u>26</u> und Benzaldehyd                                                                              | 112 |
| 4.   | <u>26</u> und Propylenoxid                                                                             | 112 |
| 5.   | <u>26</u> und Allylbromid                                                                              | 113 |
| III. | Darstellung von 1,7-disubstituierten Tri-<br>cyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptanen                    | 114 |
| 1.   | 1,7-Diethyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan-<br>8,8'-diol ( <u>37a</u> )                        | 114 |
| 2.   | 1-Benzyl-7-ethyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan-<br>8,9-diol ( <u>37b</u> )                    | 113 |
| 3.   | 1,7-Dibenzyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan-<br>8,8'-diol ( <u>37c</u> )                       | 114 |
| 4.   | 1,7-Dipropyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan-<br>9,9'-diol ( <u>38</u> )                        | 117 |
| 5.   | 7-Bromtricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1-yl-<br>methanol ( <u>39a</u> )                           | 118 |
| 6.   | 1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1-yl)-<br>ethanol ( <u>39b</u> )                        | 119 |
| 7.   | 1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1-yl)<br>propan-2-ol ( <u>40</u> )                      | 119 |
| 8.   | 7-(1-Hydroxyethyl)tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan-<br>1-carbonsäure-methylester ( <u>41</u> )  | 120 |
| 9.   | 7-(2-Hydroxypropyl)tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan-<br>1-carbonsäure-methylester ( <u>42</u> ) | 121 |

|     |                                                                                        |     |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 10. | 7-(1-Hydroxyethyl)tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan-1-carbonsäure ( <u>45b</u> ) | 122 |
| 11. | 7-Hydroxymethyltricyclo[4.2.0.0 <sup>2,7</sup> ] heptan-1-carbonsäure ( <u>45a</u> )   | 124 |
| IV. | Versuch der Darstellung von Oxa[3.1.1]-propellanen                                     | 124 |
| 1.  | <u>45b</u> und Benzolsulfochlorid                                                      | 124 |
| 2.  | Alkalisalze von <u>45b</u> und Benzolsulfochlorid                                      | 125 |
| 3.  | Alkalisalze von <u>45a</u> und Benzolsulfochlorid                                      | 126 |
| V.  | Darstellung von Bis(tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1-yl)keton ( <u>53</u> )     | 127 |
| VI. | Oxidationen mit Chrom(VI)-oxid in Pyridin                                              | 128 |
| 1.  | Allgemeine Vorschrift                                                                  | 128 |
| 2.  | 1-Acetyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan ( <u>57a</u> )                         | 129 |
| 3.  | 1-Brom-7-acetyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan ( <u>57b</u> )                  | 129 |
| 4.  | 7-Acetyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan-1-carbonsäure-methylester              | 130 |
| 5.  | 1,7-Diacetyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan ( <u>58a</u> )                     | 131 |
| 6.  | 1-Acetyl-7-benzoyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]-heptan ( <u>58b</u> )              | 131 |
| 7.  | 1,7-Dibenzoyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptan ( <u>58c</u> )                    | 132 |
| 8.  | 1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1-yl)-propan-2-on ( <u>59b</u> )        | 133 |
| 9.  | 1-(Tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1-yl)-propan-2-on ( <u>59a</u> )              | 133 |
| 10. | 1,7-Di(2-oxopropyl)-tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]-heptan ( <u>59c</u> )            | 134 |

|       |                                                                                                                                            |     |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 11.   | Untersuchungen zur Stabilität der dargestellten Tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptyl-ketone gegenüber Säuren und Silbertetrafluoroborat | 134 |
| VII.  | Oxidationen mit Silber(I)-carbonat                                                                                                         | 135 |
| 1.    | Allgemeine Vorschrift                                                                                                                      | 135 |
| 2.    | (7-(1-Hydroxyethyl)tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1-yl)-methylketon ( <u>70</u> )                                                   | 135 |
| 3.    | (7-(1-Hydroxyethyl)tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1-yl)-phenylketon ( <u>72</u> )                                                   | 136 |
| 4.    | (7-Phenylhydroxymethyl)tricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]hept-1-yl)-phenylketon ( <u>73</u> )                                               | 137 |
| VIII. | Thermische Isomerisierung von <u>58a</u>                                                                                                   | 138 |
| IX.   | Kondensationsreaktionen von 1,7-Diacyltricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]heptanen                                                            | 138 |
| 1.    | <u>58</u> und KO-t-Bu                                                                                                                      | 138 |
| 2.    | <u>57c</u> und Lithiumdiisopropylamid                                                                                                      | 139 |
| 3.    | Umsetzungen von <u>58</u> mit Hydrazin und bifunktionellen Aminen                                                                          | 139 |
| 3.1.  | Vorversuche                                                                                                                                | 139 |
| 3.2.  | <u>58</u> und Hydrazin                                                                                                                     | 140 |
| 3.3.  | <u>58a</u> und Ethylendiamin bzw. o-Phenylendiamin                                                                                         | 140 |
| X.    | Umsetzungen von <u>58</u> mit starken Basen in Dimethylsulfoxid                                                                            | 141 |
| 1.    | <u>58</u> und KO-t-Bu in Dimethylsulfoxid                                                                                                  | 141 |
| 1.1.  | Allgemeine Vorschrift                                                                                                                      | 141 |
| 1.2.  | 2,3-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho-1,4-chinon ( <u>82</u> )                                                                            | 141 |

|       |                                                             |     |
|-------|-------------------------------------------------------------|-----|
| 1.3.  | 2-Phenyl-3-methyl-5,6,7,8-tetrahydro-                       |     |
|       | naphtho-1,4-chinon ( <u>83</u> )                            | 142 |
| 1.4.  | 2,3-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho-                     |     |
|       | 1,4-chinon ( <u>84</u> )                                    | 142 |
| 2.    | Umsetzungen von <u>58</u> mit Dimethylanion <u>85</u>       | 143 |
| 3.    | Darstellung von <u>84</u> in [ $d_6$ ]-DMSO                 | 144 |
| 4.    | Variation der Reaktionsbedingungen bei der                  |     |
|       | Darstellung von <u>82</u>                                   | 146 |
| 5.    | <u>84</u> und Natriumhydrid in THF                          | 146 |
| XI.   | Wittig-Reaktionen von <u>58a</u> , <u>58c</u> und <u>53</u> |     |
| 1.    | <u>58a</u> und Triphenylphosphoniummethyld ( <u>106</u> )   | 147 |
| 2.    | Reaktion von <u>58c</u> mit <u>106</u>                      | 148 |
| 3.    | Umsetzung von <u>53</u> mit <u>106</u>                      | 150 |
| 4.    | Bis-Wittig-Reaktion von <u>58c</u>                          | 150 |
| 5.    | Bis-Wittig-Reaktion von <u>58a</u>                          | 152 |
| XII.  | Reaktionen mit Aluminium-Amalgam (Al/Hg)                    | 152 |
| 1.    | <u>58a</u> und Al/Hg                                        | 152 |
| 2.    | <u>58c</u> und Al/Hg                                        | 153 |
| XIII. | Umsetzung von <u>58</u> mit dem McMurry-Reagens             | 155 |
| 1.    | Allgemeine Vorschrift                                       | 155 |
| 2.    | <u>58c</u> und McMurry-Reagens                              | 155 |
| 2.1.  | Reaktion bei Raumtemp.                                      | 155 |
| 2.2.  | Reaktion in siedendem THF                                   | 157 |
| 3.    | <u>58a</u> und McMurry-Reagens                              | 157 |
| 3.1.  | Einsatz von 4 Moläquivalenten $TiCl_3/LiAlH_4$              | 157 |
| 3.2.  | Einsatz von 0.8 Moläquivalenten $TiCl_3/LiAlH_4$            | 158 |

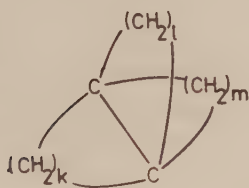
|        |                                                                                                            |     |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.     | <u>58c</u> und Lithiumaluminiumhydrid                                                                      | 159 |
| XIV.   | Epoxidierung von <u>57b</u>                                                                                | 160 |
| XV.    | Versuch der Darstellung von Bicyclo[1.1.0]but-<br>1-ylcarbinyl-p-toluolsulfonaten                          | 161 |
| XVI.   | Darstellung von 7-Bromtricyclo[4.1.0.0 <sup>2,7</sup> ]-<br>hept-1-ylcarbinylchloriden                     | 162 |
| 1.     | Synthese von <u>152</u>                                                                                    | 162 |
| 2.     | Darstellung von <u>153</u>                                                                                 | 163 |
| XVII.  | Versuche zur Darstellung von Tetracyclo-<br>[5.1.0.0 <sup>1,6</sup> .0 <sup>2,7</sup> ]octan ( <u>14</u> ) | 164 |
| 1.     | Metallreduktionen                                                                                          | 164 |
| 1.1.   | Umsetzungen mit Natrium                                                                                    | 164 |
| 1.2.   | Umsetzung von <u>153</u> mit einer Natrium/Kalium-<br>Legierung                                            | 164 |
| 2.     | Reaktionen von <u>153</u> mit tert-Butyllithium                                                            | 165 |
| 2.1.   | Synthese von <u>155</u>                                                                                    | 165 |
| 2.2.   | Tieftemperatur- <sup>1</sup> H-NMR-Versuch                                                                 | 167 |
| 2.3.   | Synthese von <u>14</u>                                                                                     | 168 |
| 3.     | Reaktion von <u>153</u> mit BuLi                                                                           | 169 |
| 3.1.   | Darstellung von <u>14</u>                                                                                  |     |
| 3.2.   | Reaktion von <u>14</u> mit Thiophenol                                                                      | 170 |
| XVIII. | Synthesewege zu Tricyclo[1.1.0.0 <sup>1,3</sup> ]pentan ( <u>11</u> )                                      | 171 |
| 1.     | Darstellung von <u>167</u>                                                                                 |     |
| 2.     | Reaktion von <u>167</u> mit t-BuLi                                                                         | 172 |
| 3.     | Reaktion von <u>167</u> mit BuLi: Darstellung von <u>171</u>                                               | 173 |
| 4.     | Darstellung von <u>11</u>                                                                                  | 175 |
|        | Zusammenfassung                                                                                            | 176 |
|        | Literaturverzeichnis                                                                                       | 179 |



## I. Einleitung und Problemstellung

Der Begriff  $[k,l,m]$ Propellane wurde geprägt, um tricyclische Systeme (1) zu beschreiben, bei denen die C-Atome einer Ethan-Einheit durch k-, l- und m-gliedrige Brücken überspannt sind <sup>1,2</sup>). Zu der Untergruppe der "Kleinringpropellane" zählt man nach Ginsburg solche  $[k,l,m]$ Propellane, die mindestens zwei kleine Ringe enthalten ( $l, m = 1$  oder  $2$ ) und bei denen die Summe aus k, l und m  $\leq 8$  ist <sup>3</sup>).

Die Mehrzahl der Kleinringpropellane weist für die C-Atome der zentralen Ethan-Einheit eine ungewöhnliche Anordnung der Substituenten auf. Wie in 2 dargestellt, befinden sie sich häufig nur in einer Raumhälfte. Dieses an mehreren Beispielen durch Röntgenstrukturanalyse beobachtete Phänomen hat Wiberg als "invertierten Tetraeder" bezeichnet <sup>4,5,6</sup>).

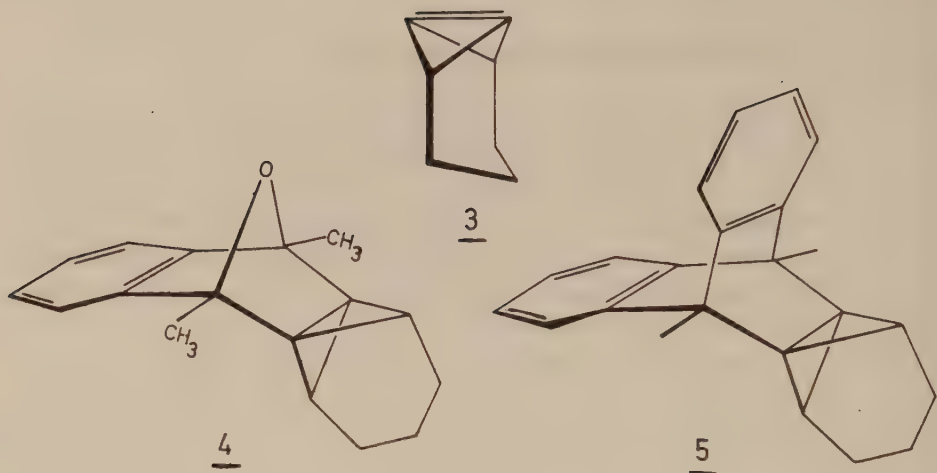


1



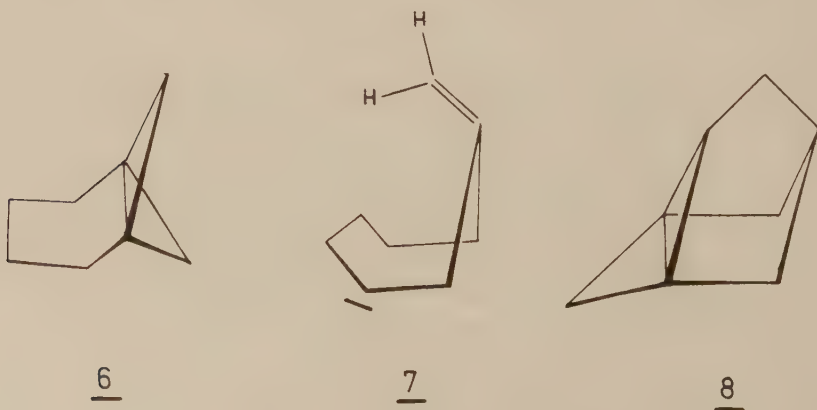
2

Es handelt sich hierbei um eine für den Bereich der Organischen Chemie beispiellose Strukturbesonderheit <sup>7</sup>), die Anlaß gibt zu der Frage nach der Art der Bindungen, die das Propellan-Gerüst zusammenhalten. Sowohl synthetisch als auch theoretisch arbeitende Chemiker fühlten sich deshalb herausgefordert, einerseits die Reihe der Kleinringpropellane darzustellen, andererseits die besonderen Bindungsverhältnisse dieser Systeme zu deuten.



Szeimies und Mitarbeiter konnten durch Diels-Alder-Abfangreaktionen des hochgespannten Brückenkopfolefins 3 mit 1,3-Dienen [3.1.1]- und [4.1.1]Propellane, z.B. 4 und 5, darstellen <sup>8-11)</sup>.

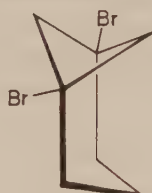
Die Darstellung des [4.1.1]Propellans 6 nutzte die intramolekulare Cyclisierung des Allylcarbens 7 <sup>12)</sup>. Über einen analogen Weg konnte Majerski <sup>13)</sup> das [3.1.1]Propellan 8 synthetisieren.



Das empfindliche, in Lösung aber weitgehend stabile [3.1.1]Propellan 9 stellte Cassman <sup>14)</sup> durch reduktive Enthaloxygenierung von 1,5-Dibromnorpinan 10 mit Natrium in Triglyme dar. Obwohl die Synthese des [1.1.1]Propellans 11 lange Zeit für unmöglich gehalten wurde <sup>2,15)</sup>, erhielten Wiberg und Walker <sup>16)</sup> 11 nach Halogen-Metallaustausch mit t-Butyllithium aus Dibrombicyclopentan 12b. Die schwierige Synthese von 12b hat sich allerdings als Hemmschuh für die rasche Entwicklung der Chemie des [1.1.1]Propellans erwiesen.



9



10



11



12

| <u>12</u> | X  |
|-----------|----|
| a         | H  |
| b         | Br |

Vorrangiges Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen neuen, praktikablen und effizienten Weg zu einem [1.1.1]-Propellan zu finden. Durch leichtere Zugänglichkeit dieser Verbindung könnten chemische und spektroskopische Untersuchungen in größerem Umfang durchgeführt werden.

Von besonderem Interesse war es zudem, ein vielfältig variierbares Syntheseprinzip zu [n.1.1]Propellanen zu entwickeln. Dieses Konzept geht von Derivaten des Tricycloheptans 13 aus und soll die latente Bifunktionalität der Bicyclobutan-Brückenkopfpositionen nutzen, um zwischen diesen beiden C-Atomen die dritte Brücke zu errichten, die zentrale Bindung des Propellans wäre also in 13 schon vorgebildet. Bedenkt man, daß Bicyclo[1.1.1]pentan 12a und Bicyclo[1.1.0]butan ähnliche Spannungsenergien besitzen (66.6 kcal/Mol <sup>17)</sup> gegenüber 63.9 kcal/Mol <sup>18)</sup>), die Reduktion von 12b zu 11 eine energetisch mögliche Reaktion ist <sup>16)</sup>, so könnte dieser Weg durchaus zum [1.1.1]Propellan 14 führen.

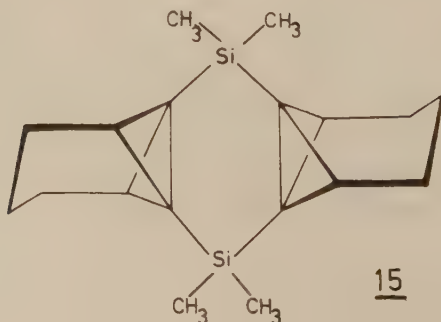


13



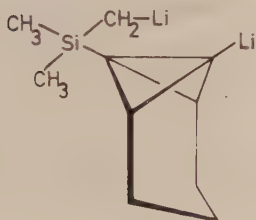
14

Ein ähnlicher Gedanke lag auch der Synthese des Bispropellans 15 zugrunde <sup>19)</sup>.

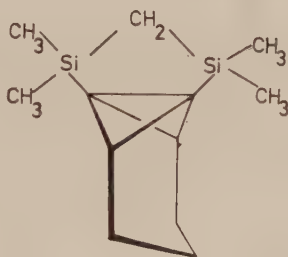


15

In jüngster Zeit konnte auch das Disila[3.1.1]propellan 17 aus dem Dianion 16 durch Umsetzung mit Dimethyldichlorsilan dargestellt werden <sup>20)</sup>.



16



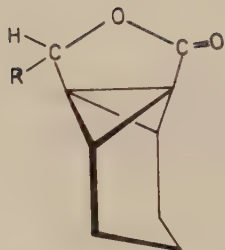
17

Aufgabe war es nun, Strategien zu entwerfen, die mit Hilfe mehr oder minder klassischer Ringschlußreaktionen zu [n.1.1]Propellanan führen konnten, und die dazu geeigneten Ausgangsverbindungen zu synthetisieren. Dazu sollte untersucht werden, inwieweit man die Brückenkopfacidität von 13 nutzen kann, um neue Substituenten einzuführen und welche Möglichkeiten bestehen, diese Reste chemisch abzuwandeln, ohne das Gerüst zu zerstören. Außerdem sollten Wege zur reduktiven Öffnung der Bicyclobutan-Zentralbindung gefunden werden, was zu ansonsten schwer zugänglichen, mono- oder disubstituierten Norpinanen führen sollte, die das Bicyclo-[n.1.1]alkan-Gerüst enthalten.

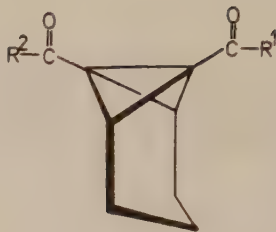
Für Ringschlußreaktionen sind im Prinzip sehr viele Wege denkbar. Eine notwendigerweise unvollständige Auswahl sei hier kurz angeführt.

A: Lactonisierung von  $\gamma$ -Hydroxycarbonsäuren zu Oxa[3.1.1]-propellanan vom Typ 18 <sup>21)</sup>.

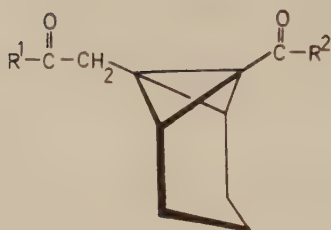
B: Aldolverwandte Cyclisierungen von Verbindungen des Typs 19 ( $R^1$  mit  $\alpha$ -acidem H) oder 20 zu [3.1.1]- bzw. [2.1.1]-Propellan-Derivaten <sup>22)</sup>.



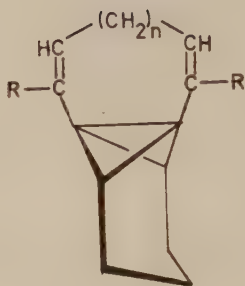
18



19



20

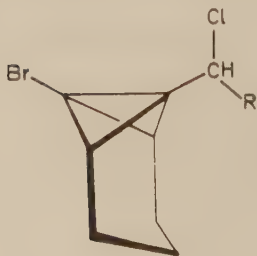


21

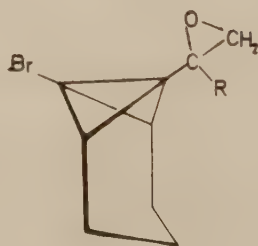
C: Umsetzung von 19 mit bisnukleophilen Reagentien wie Hydrazin, Ethylendiamin u.a. zu Hetero[n.1.1]propellanen <sup>23)</sup>.

D: Cyclisierende Bis-Wittigreaktionen zu [n.1.1]Propelladienen vom Typ 21 <sup>24)</sup>.

E: Intramolekulare "nukleophile" Substitutionsreaktionen von Brom-chlor-Verbindungen 22 oder Epoxiden 23 zu [1.1.1]- bzw. [2.1.1]Propellanen <sup>25)</sup>.



22



23

F: Cyclisierende Metallreduktionen von 19, 20 oder 22, soweit sie das Bicyclobutan-Gerüst nicht aufsprengen 26).

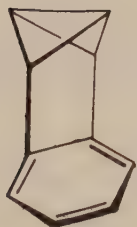
Diese kleine Auswahl zeigt bereits die große Bandbreite des Konzepts. Derartige Cyclisierungsversuche wurden am Bicyclo[1.1.0]butan oder am Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (13) meines Wissens noch nicht durchgeführt. Zudem waren Synthesen und Eigenschaften fast aller angeführten Ausgangsverbindungen nicht bekannt.

## II. Nukleophile Substitutions- und Additionsreaktionen von 1-Tricycloheptyllithium

### 1. Allgemeines

Schon Meinwald <sup>27)</sup> zeigte, daß Bicyclobutane an der Brückenkopfposition metalliert werden können. Die relativ hohe Acidität von Bicyclobutan wurde von Closs und Mitarbeitern <sup>28)</sup> mit dem hohen 2s-Charakter der Brückenkopf-C-H-Bindung erklärt, der aus der <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstante von 200 Hz hervorgeht. Eine lineare Beziehung zwischen <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) und 2s-Anteil des Kohlenstoffs in der C-H-Bindung wurde schon von Muller und Pritchard <sup>29)</sup> aufgefunden. Der s-Charakter der C-H-Bindung am Bicyclobutan beträgt demnach etwa 40%.

Neuere Untersuchungen von Schlüter beschäftigen sich mit der relativen kinetischen Acidität endo-, endo-überbrückter Bicyclobutane. Als Ergebnis zeigte sich, daß 24 am schnellsten und 13 am langsamsten durch Butyllithium (BuLi) deprotoniert wird, während die Geschwindigkeit der Metallierung von 25 dazwischen liegt.



24



25

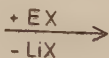


13

Das durch Metallierung von 13 mit lithiumorganischen Verbindungen erhaltene Tricycloheptyllithium 26 ließ sich mit einer Reihe elektrophiler Reagenzien E-X am Brückenkopf funktionalisieren.



26



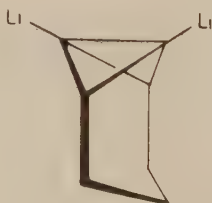
27

Auf diese Weise konnten Sulfonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylthio- oder Silylgruppen, aber auch Methyl, Halogen oder die Carboxylgruppe eingeführt werden <sup>19,28,31-36</sup>.

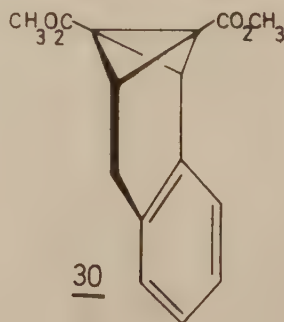
Um zu symmetrisch disubstituierten Bicyclobutanen 28 zu gelangen, würde sich im Prinzip der Weg über das "Dianion" 29 anbieten.



28



29



30

Die deutliche Verlangsamung der Zweitmetallierung von 26 schränkt aber den präparativen Nutzen von 29 stark ein. Bei 13 stellte Schlüter durch Aufarbeitung mit Deuteriumoxid bzw. Trimethylchlorsilan nach Metallierungszeiten von drei Tagen mit 2.5 Äquivalenten BuLi in Ether einen Bismetallierungsgrad von etwa 15% fest <sup>30)</sup>. Der Dicarbonester 30 konnte, obwohl ein Bismetallierungsgrad zwischen 50 und 100% nachgewiesen wurde, nur in Ausbeuten von ca. 10% erhalten werden.

Durch Verwendung eines Gemisches aus BuLi und Kalium-tertiärbutylat (KOtBu), das stärkere basische Eigenschaften als die reinen Komponenten besitzt <sup>37)</sup>, konnte die Doppelmetallierung von 13 auf bis zu 50% gesteigert werden <sup>20)</sup>. Die präparative Anwendbarkeit von 29 war wegen des großen Basenüberschusses aber stark eingeschränkt.

Es ist also sicherlich vorteilhafter, die verschiedenen Substituenten in mehrstufigen Synthesen nacheinander einzuführen. Bei unterschiedlichen Substituenten wird dabei eine Rolle spielen, in welcher Reihenfolge diese eingeführt werden. Grundvoraussetzung für dieses Vorgehen ist aber, daß die monofunktionalisierten Bicyclobutane gegenüber starken Basen stabil sind.

## 2. Monosubstituierte Derivate von 13

Die Synthese der Tricycloheptylcarbinole 31a-d ging vom Anion 26 aus, das sich nukleophil an die Carbonylgruppe von Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd oder Aceton addierte. Nach wäßriger Aufarbeitung erhielt man die entsprechenden Alkohole. Das Absinken der Ausbeuten bis auf 50% ist wohl auf Kondensationsreaktionen der Carbonylverbindungen zurückzuführen, die als Konkurrenzreaktion zur Bildung von 26 abliefen. Dieses Problem zeigte sich besonders deutlich bei der Umsetzung von 26 mit Aceton, die nur in etwa 3-5% zu 31d führte <sup>38)</sup>. Hauptprodukte waren hier Aldolkondensationsprodukte unbekannter Struktur. Nach Umsetzung von 26 mit Propylenoxid

gelangte man zum Alkohol 32. Der Angriff des nukleophilen Zentrums von 26 erfolgte fast ausschließlich am höhersubstituierten C-2 des Epoxids, was eindeutig durch NMR-Spektroskopie belegt werden konnte <sup>38)</sup>.

Das 1-Allyltricycloheptan 33 konnte man aus Allylchlorid, besser Allylbromid, und 26 synthetisieren. Die Reinigung dieser Verbindung durch Destillation führte zu sehr großen Ausbeuteverlusten, da 33 schon bei Raumtemperatur zur Polymerisation neigte.

In Tabelle 1 sind Reaktionsprodukte und Ausbeuten im Vergleich aufgeführt.

Tab. 1: Monosubstituierte Derivate von 13



| Produkt                                |            | Reagens                | Ausbeute (%) |
|----------------------------------------|------------|------------------------|--------------|
| X                                      | Nr.        |                        |              |
| CH <sub>2</sub> OH                     | <u>31a</u> | Formaldehyd            | 69           |
| CH(CH <sub>3</sub> )OH                 | <u>31b</u> | Acetaldehyd            | 84 a)        |
| CH(Ph)OH                               | <u>31c</u> | Benzaldehyd            | 51           |
| C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH    | <u>31d</u> | Aceton                 | 5 a)         |
| CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH | <u>32</u>  | Propylenoxid           | 76 a)        |
| CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>     | <u>33</u>  | Allylbromid            | 65 b)        |
| CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>       | <u>34</u>  | Chlormethylmethylether | 80 a)        |

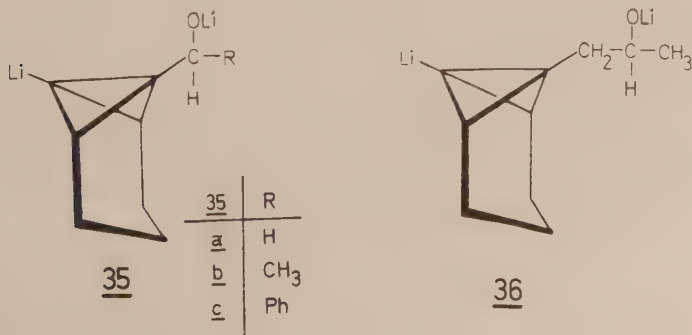
a): Lit. 38

b): Rohausbeute

Die Alkohole 31b und 31c weisen ein Asymmetriezentrum an C-8 auf, was zu Besonderheiten in den Kernresonanzspektren führt. Die Brückenkopf(C-7)- und Flanken(C-2, C-6)-signale sind erwartungsgemäß durch die elektronenziehenden Substituenten gegenüber dem Grundkörper 13 zu tieferem Feld verschoben <sup>28,38)</sup>. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liefern die Positionen C-2/C-6 bzw. C-3/C-5 jeweils separate Signale. Das chirale Zentrum C-8 macht die beiden obengenannten Paare diastereotop. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sollten auch die Protonen 2-H und 6-H die typische Aufspaltung diastereotoper Protonen zeigen. Bei 31c findet man für diese Positionen zwei Multipletts im Abstand von 16 Hz. Bei der Rotation um die Bindung zwischen C-1 und C-8 gibt es keine zwei Konformationen, bei denen diese beiden H-Atome sich in gleicher chemischen Umgebung befinden. Der Einfluß des Phenylrestes in 31c führt dabei zu einer relativ großen Aufspaltung, die Methylgruppe in 31b nur zu einer Verbreiterung des Brückenkopfsignals.

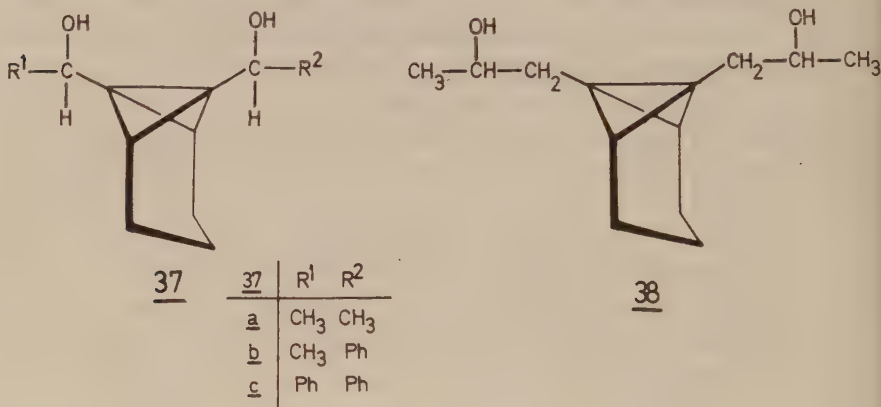
### 3. Disubstituierte Derivate von 13

Die Tricycloheptylcarbinole 31a-c und 32 bilden mit zwei Äquivalenten BuLi in Ether nach deutlich kürzeren Metallierungszeiten als bei 13 (12-18 Stunden gegenüber 48-72 Stunden) die entsprechenden Dianionen 35 und 36. Auf Grund der Nukleophilie-Unterschiede von Carbanionen und Alkoholat-Ionen <sup>40)</sup> können anschließend Substituenten selektiv in die 7-Position eingeführt werden (Tabelle 2).



### 3.1. Darstellung von Biscarbinolverbindungen

Die Umsetzung der Dianionen 35 und 36 mit Acetaldehyd, Benzaldehyd oder Propylenoxid lieferte jeweils ein Stereoisomerengemisch der entsprechenden Dialkohole 37 und 38.



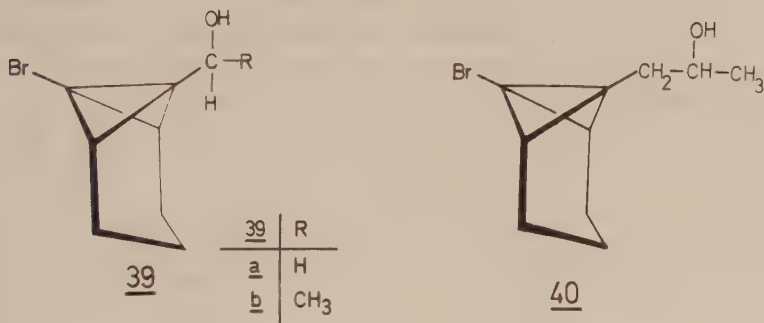
Auf Grund der unselektiv gebildeten neuen Chiralitätszentren erhielt man bei 37a, 37c und 38 die Mesoform und das Enantiomerenpaar, bei 37b Threo- und Erythroform. Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren belegten dieses Ergebnis.

Die jeweiligen Diastereomere lieferten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hinreichend getrennte, stark aufgespaltene Signale für die Flankenpositionen 2-H und 6-H, so daß man durch Integration dieser Signale das Mischungsverhältnis ermitteln konnte, das in allen Fällen nahe bei 1:1 lag (siehe auch Kap. IV.1.4.).

Die Analyse der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gestaltete sich weitaus schwieriger. Das Auftreten der Stereoisomeren führte zu einem doppelten Liniensatz. Eine Zuordnung der jeweiligen Isomere konnte nicht vorgenommen werden, jedoch die Zuordnung der einzelnen Atompositionen. Die Spektren sind in vollem Einklang mit den angegebenen Strukturen.

### 3.2. Bromierung der Tricycloheptylcarbinole am zweiten Brückenkopf

Die Bromierung von Tricycloheptyllithium 26 mit p-Toluolsulfonylbromid (Tosylbromid) zu 1-Bromtricyclo-[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan stellt ein gängiges Verfahren dar <sup>33)</sup>. Ebenso glatt verlief die Bromierung der Dianionen 35a, 35b und 36 mit Tosylbromid zu 39a, 39b und 40.



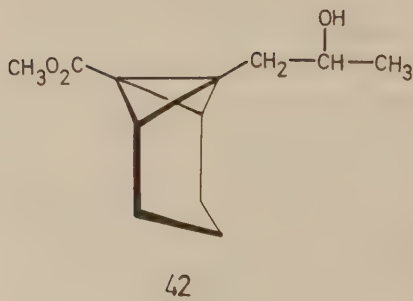
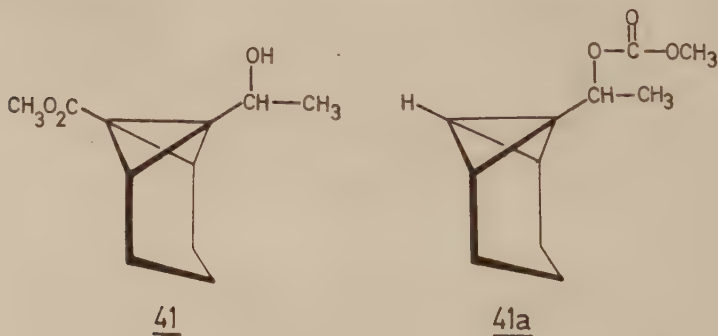
Allerdings kam es bei einigen Versuchen zur mehr oder minder vollständigen Isomerisierung des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts zu nicht identifizierten Olefinen. Die gereinigten Bromide 39 und 40 waren bei tiefen Temperaturen gut haltbar, bei Raumtemperatur und an Licht polymerisierten sie schnell.

Die Untersuchung des Reaktionsrückstandes ergab keine Hinweise auf Sulfonierungsprodukte. Der Nukleophilie-Unterschied von Carbanion und Alkoholat ist groß genug, um die Bromierung zur bevorzugten Reaktion zu machen.

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, daß alle Versuche fehlschlagen, Tricycloheptylcarbinole vom Typ 39 in die entsprechenden p-Toluolsulfonylester zu überführen. Man konnte weder die Ausgangssubstanzen reisolieren, noch irgendwelche Produkte identifizieren. Eine mögliche Erklärung wird in Kapitel X.3. geliefert.

### 3.3. Einführung der Methoxycarbonylgruppe in die 7-Position der Tricycloheptylcarbinole 31b und 32

Die Darstellung der Hydroxy-carbonester 41 und 42 gelang in Ausbeuten von ca. 60% nach der Umsetzung der Dianionen 35b und 36 mit Chlorameisensäure-methylester in Ether bei Raumtemperatur <sup>31),35)</sup>. Ihre <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und Massenspektren lassen keine Zweifel an den vorgeschlagenen Strukturen. Verbindung 41a, ein Isomeres von 41 und Reaktionsprodukt des Angriffs des Alkoholatanions von 35b an Chlorameisensäure-methylester, wurde nicht beobachtet.



Tab. 2: Disubstituierte Derivate von 13



| Edukt      | Elektrophil          | Produkt                                |                    | Nr.        | Ausbeute (%) |
|------------|----------------------|----------------------------------------|--------------------|------------|--------------|
|            |                      | R <sup>1</sup>                         | R <sup>2</sup>     |            |              |
| <u>31b</u> | Acetaldehyd          | CH(CH <sub>3</sub> )OH                 | = R <sup>1</sup>   | <u>37a</u> | 52 a)        |
| <u>31b</u> | Benzaldehyd          | CH(CH <sub>3</sub> )OH                 | CH(Ph)OH           | <u>37b</u> | 54           |
| <u>31c</u> | Benzaldehyd          | CH(Ph)OH                               | = R <sup>1</sup>   | <u>37c</u> | 73           |
| <u>32</u>  | Propylenoxid         | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH | = R <sup>1</sup>   | <u>38</u>  | 63           |
| <u>31a</u> | Tosylbromid          | CH <sub>2</sub> OH                     | Br                 | <u>39a</u> | 58           |
| <u>31b</u> | Tosylbromid          | CH(CH <sub>3</sub> )OH                 | Br                 | <u>39b</u> | 76           |
| <u>32</u>  | Tosylbromid          | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH | Br                 | <u>40</u>  | 79           |
| <u>31b</u> | ClCO <sub>2</sub> Me | CH(CH <sub>3</sub> )OH                 | CO <sub>2</sub> Me | <u>41</u>  | 74           |
| <u>32</u>  | ClCO <sub>2</sub> Me | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )OH | CO <sub>2</sub> Me | <u>42</u>  | 65           |
| <u>31a</u> | CO <sub>2</sub>      | CH <sub>2</sub> OH                     | CO <sub>2</sub> H  | <u>45a</u> | 1.5          |
| <u>31b</u> | CO <sub>2</sub>      | CH(CH <sub>3</sub> )OH                 | CO <sub>2</sub> H  | <u>45b</u> | 7            |

a): Lit. 38

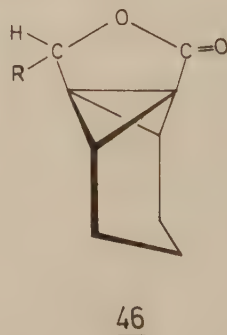
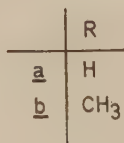
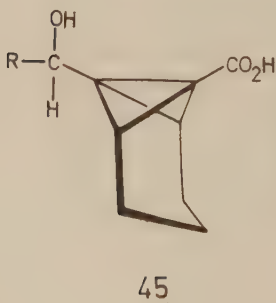
### III. Hydroxycarbonsäuren und $\gamma$ -Lactone

#### 1. Allgemeines

Schon 1963 beschrieb Closs<sup>28)</sup> erstmals die Darstellung der Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptancarbonsäure 43. Er setzte 1-Tricycloheptyllithium 26 mit pulverisiertem Kohlendioxid um. Wiberg<sup>34)</sup> berichtete, daß die freie Bicyclobutancarbonsäure 44 nicht isoliert werden konnte, weil sie sofort unter Spaltung der C-1-C-3-Bindung Wasser addierte. Über den entsprechenden Methylester konnte er jedoch den  $pK_a$  von 44 zu  $4.53 \pm 0.10$  bestimmen. Der  $pK_a$  von 43 betrug  $4.6$ <sup>28)</sup>. In Anlehnung an diese Ergebnisse sollte versucht werden, die Hydroxycarbonsäuren 45 darzustellen.



Diese  $\gamma$ -Hydroxycarbonsäuren wären mögliche Ausgangsverbindungen für die  $\gamma$ -Lactone 46 mit dem Strukturelement eines Oxa[3.1.1]propellans



## 2. Reaktionen von brückenkopflithiierten Tricycloheptanen mit pulverisiertem Kohlendioxid

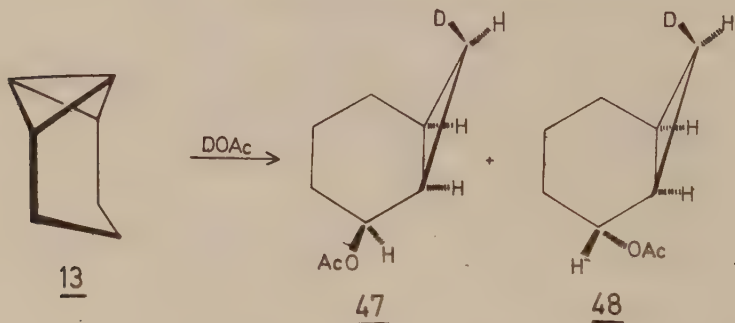
### 2.1. Darstellung der Carbonsäuren 45

Die Umsetzung der Tricycloheptylcarbinole 31a und 31b mit zwei Äquivalenten BuLi und anschließende Zugabe zu festem, pulverisiertem Kohlendioxid führte in einigen Fällen zu den freien Carbonsäuren 45a und 45b in sehr geringen Ausbeuten. Unter der Annahme, daß der  $pK_a$ -Wert dieser Säuren vergleichbar dem der Bicyclobutan-carbonsäuren 43 und 44 ist, muß man, um eine ausreichende Zahl von Säureanionen zu protonieren, mindestens einen pH von 3-4 erreichen. Da diese Hydroxycarbonsäuren in organischen Lösungsmitteln nur begrenzt löslich sind, bereitete ihre Isolierung aus nur mäßig sauren, wäßrigen Lösungen größere Schwierigkeiten. Auch die kontinuierliche Extraktion der wäßrigen Lösung mit Ether brachte keine Verbesserung. Man mußte im Gegenteil annehmen, daß die Säuren 45a und 45b in siedendem Ether über längere Zeit nicht stabil sind. Von beiden Verbindungen konnte man jedoch jeweils eine kleine Menge isolieren, um durch Kernresonanz- und Massenspektren ihre Strukturen hinreichend zu sichern. Hauptprodukte dieser Reaktionen waren nicht identifizierte Polymere. Eine alternative Darstellung von 45b bot die alkalische Verseifung des Esters 41. Nach Hydrolyse mit methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung und nach Neutralisation der Base mit Salzsäure bis pH 4 konnte die Carbonsäure 45b aber ebenfalls nicht in befriedigender Menge isoliert werden <sup>41)</sup>.

### 2.2. Säurekatalysierte Umlagerung von 45b

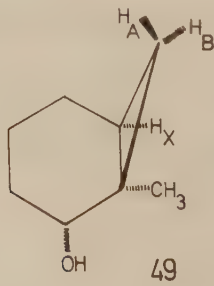
Die säurekatalysierte Solvolyse von Bicyclobutan-Derivaten ist bekannt <sup>34,42)</sup>. Die Umsetzung von Tricycloheptan 13 mit deuterierter Essigsäure führte zu den beiden epimeren

Acetaten 47 und 48, deren Bildung charakteristisch für das Bicyclo[4.1.0]heptyl-2-kation ist <sup>43)</sup>.



Das aufgenommene Deuterium erschien ausschließlich in der endo-Stellung zum Sechsring. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von substituierten Norcaranen untersuchten Dauben und Wibke <sup>44)</sup>. Das endo-Proton des Cyclopropanrings erschien bei höherem Feld, als alle anderen Protonen. Das Signal für das exo-Proton ergab ein komplexes Multipllett, das sich beim endo[7-D]-Acetat 47 zu einem Triplet mit  $J = 9 \text{ Hz}$  vereinfachte. Diese große Kopplungskonstante ist typisch für die vicinale cis-Kopplung in Cyclopropanen <sup>45)</sup>.

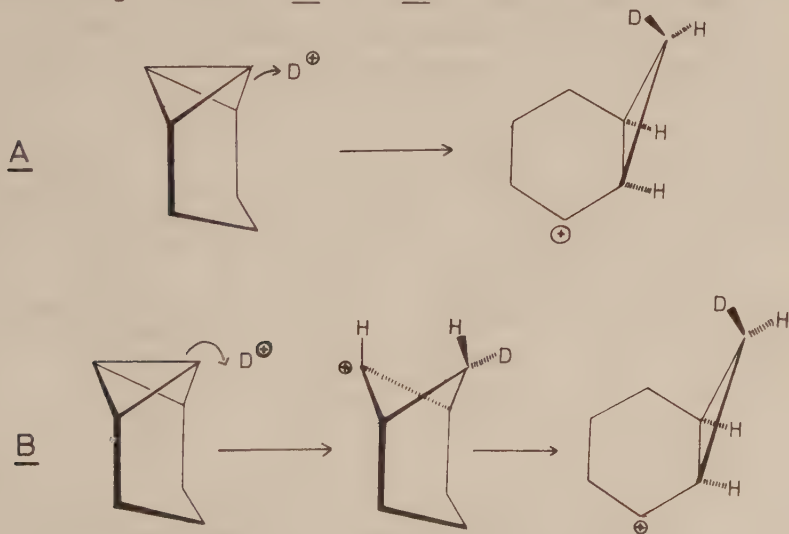
Bei 49 veränderte die Methylgruppe die chemischen Verschiebungen von  $\text{H}_\text{A}$ ,  $\text{H}_\text{B}$  und  $\text{H}_\text{X}$  stark. Das Signal für das endo-Proton  $\text{H}_\text{A}$  erschien 1.2 ppm tiefer als jenes für das exo-Proton  $\text{H}_\text{B}$ . Dieses Phänomen wurde auch schon früher bei Cyclopropan-carbonsäure-Derivaten beobachtet <sup>46)</sup>. Die Kopplungskonstanten waren:  $J_\text{AX} = 4.17 \text{ Hz}$ ,  $J_\text{BX} = 9.03 \text{ Hz}$ .



Für die Essigsäure-Addition von 13 formulierten Wiberg und Szeimies <sup>42)</sup> zwei mögliche Mechanismen:

- A: Eine der vier Seitenbindungen des Bicyclobutans wird durch das Deuteriumion angegriffen und ergibt direkt das 2-Norcaranyl-Kation.
- B: Durch einen  $S_E-2$ -ähnlichen Angriff des Deuteriumions auf ein Brückenkopf-Kohlenstoffatom wird die Zentralbindung gebrochen, wodurch ein Cyclobutylkation entsteht, das dann zum stabileren, sekundären 2-Norcaranyl-Kation umlagert.

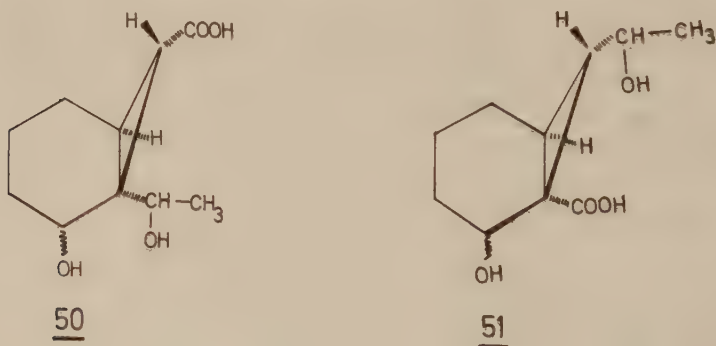
Beide Wege führen zu 47 bzw. 48.



Berechnungen von Lehn <sup>65)</sup> ergaben, daß der Angriff eines Protons auf das Bicyclobutan gemäß dem Weg B um ca. 30 kcal/Mol günstiger ist als ein Angriff entlang dem Weg A. Sicherlich können weitere Substituenten am Bicyclobutan die Energetik dieser Prozesse stark verändern. Man wird deshalb von Fall

zu Fall und je nach Stabilität des entstehenden Kations entscheiden müssen, von welcher Seite der Angriff eines Protons erfolgt <sup>48)</sup>.

Bei den zahlreichen Versuchen, 45b darzustellen, erhielt man meist die gesuchte Säure nicht. Es ließ sich aber eine farblose, kristalline Verbindung (Ausbeute nach Umkristallisation aus Ethanol/Pentan ca. 10%) isolieren, der ich die Struktur 50 zuschreibe. Massenspektrum und C-H-Analyse belegen die Summenformel. Im IR-Spektrum findet man die C=O Valenzschwingung der Carboxylgruppe bei  $1695\text{ cm}^{-1}$ . Es handelt sich zweifellos um das Produkt der säurekatalysierten Wasseraddition an 45b. Der Vorzug von 50 gegenüber 51 gründet sich vor allem auf die Kernresonanzspektren.

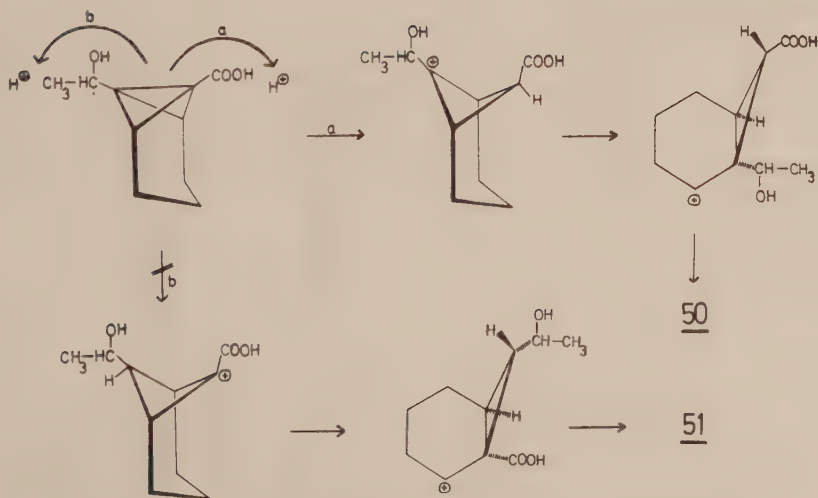


In Abb. 1 sind die Kernresonanzspektren von 50 abgebildet. Entscheidend für die Zuordnung von 50 ist das 1-Protonen-Quartett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Addukts bei  $\delta = 3.92$ . Das isomere Addukt 51 sollte für dieses Proton im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein stärker aufgespaltenes Signal aufweisen. Das Dublett bei  $\delta = 1.85$  mit  $J = 5\text{ Hz}$  entspricht dem Proton an C-7. Die kleine Kopplungskonstante deutet auf die endo-Stellung dieses Protons hin. 50 besitzt keine Symmetrieebene. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten 10 Linien. Das Signal für

C-1 bei  $\delta = 41$  ist gegenüber dem Grundkörper <sup>47)</sup> um ca. 30 ppm zu tieferem Feld verschoben. Da es sich in  $\alpha$ -Stellung zu drei elektronenziehenden Resten befindet, ist diese Verschiebung durchaus realistisch ( $\alpha$ -Effekt). Auch die Signale für C-6 und C-7 sind entsprechend tieffeldverschoben.

Ein möglicher Mechanismus der Bildung von 50 ist in Schema I dargestellt. Man erkennt, daß nur die Öffnung der Zentralbindung gemäß a zum beobachteten Produkt führt.

Schema I:



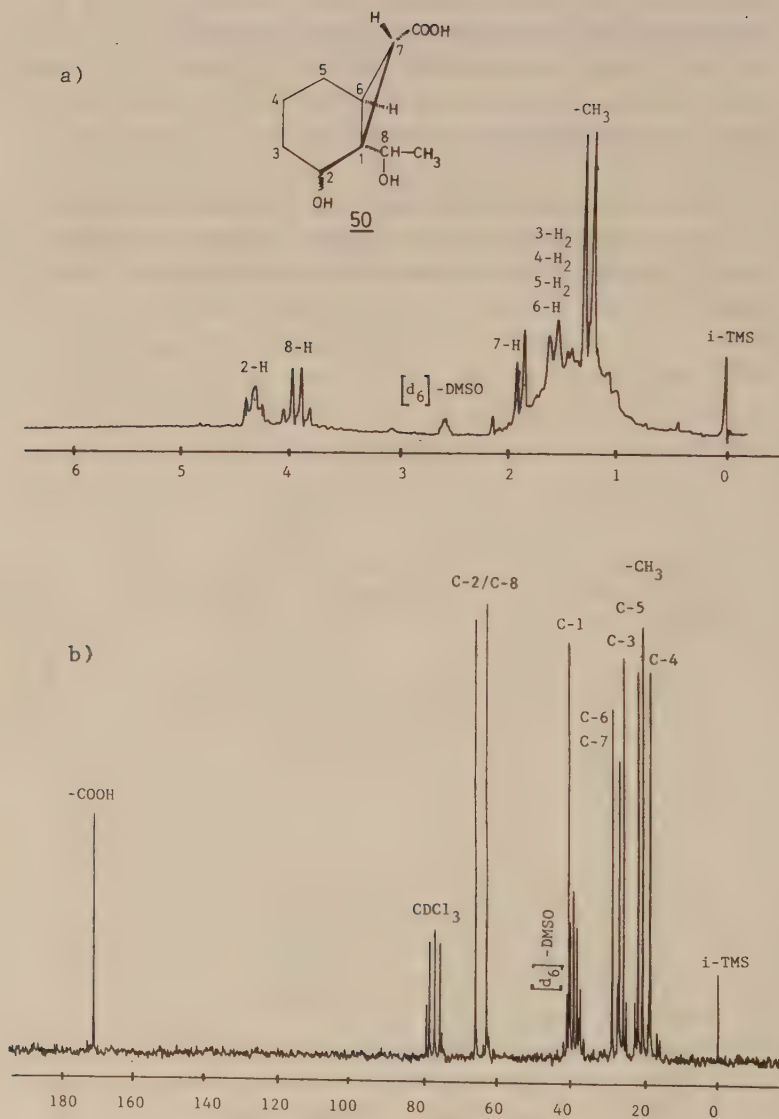


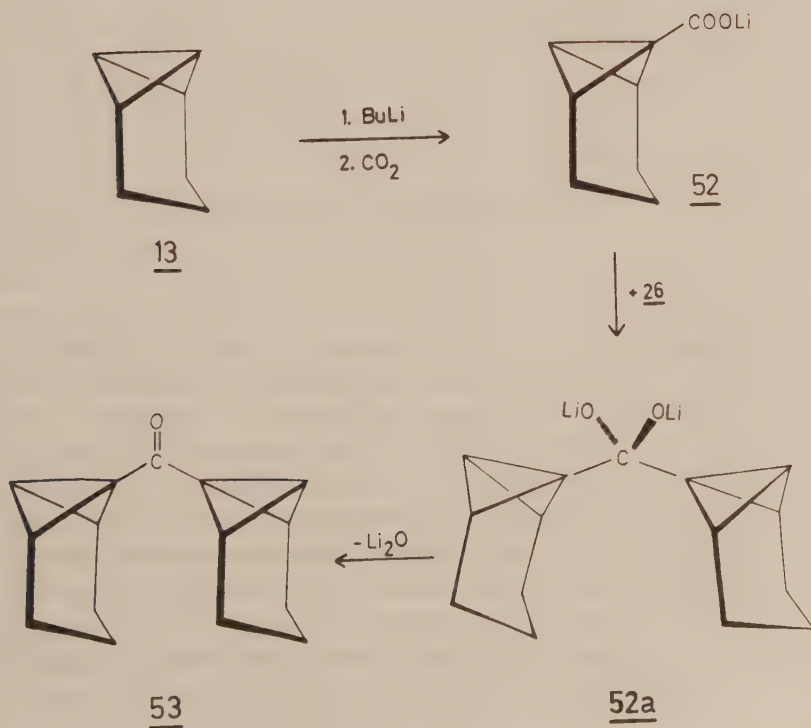
Abb. 1: Kernresonanzspektren von 50 in  $\text{CDCl}_3$

a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

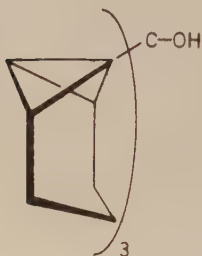
b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

### 3. Reaktion von 26 mit Kohlendioxid-Gas

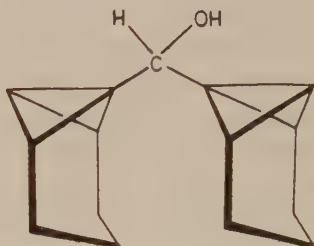
Bekannt ist die Darstellung von Ketonen durch Reaktion von Organolithium- und -magnesiumbasen mit gasförmigem Kohlendioxid<sup>49)</sup>. Leitete man durch eine verdünnte Suspension von 26 in Ether Kohlendioxid, so gelangte man nach wäßriger Aufarbeitung in Ausbeuten von 15-30% zum Keton 53. Das im Primärschritt gebildete Carboxylat 52 wird von einem weiteren Tricycloheptylanion 26 nukleophil angegriffen. Nach formaler Abspaltung von Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) entsteht 53. Die mögliche Bildung von tertiären Alkoholen ist nur schwer zu kontrollieren<sup>49b)</sup>. Sie kann bei vielen Reaktionen zur Hauptreaktion werden. Hinweise für das Tris(tricycloheptyl)carbinol 54 konnten im vorliegenden Fall nicht gefunden werden.



Das Keton 53 wurde bereits früher synthetisiert: Geywitz <sup>38)</sup> erhielt 53 in mäßiger Ausbeute durch Oppenauer-Oxidation von 55, das aus 26 und Chlorameisensäure-methylester hergestellt wurde. Die Umsetzung von 26 mit Phosgen in Ether/Toluol lieferte ebenfalls 53, die Ausbeuten lagen aber unter 10%.



54



55

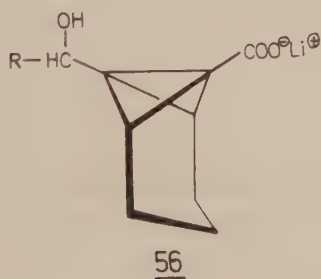
#### 4. Versuch der Darstellung von Oxa[3.1.1]propellanen

Die einfachste Synthese von  $\gamma$ -Lactonen ist die säurekatalysierte, intramolekulare Wasserabspaltung von Hydroxycarbonsäuren <sup>50)</sup>. Um die gespannten Lactone 46a und b unter nicht aciden Bedingungen zu gewinnen, bieten sich zwei Möglichkeiten an: die Umsetzung von 45 mit Benzol- oder Toluolsulfochlorid in Pyridin <sup>51)</sup> oder die Reaktion von 45 mit Dicyclohexylcarbodiimid in Methylenchlorid <sup>52)</sup>.

Setzte man 45b unter Eiskühlung mit Benzolsulfochlorid um, so erhielt man in einer Rohausbeute von ungefähr 10% eine Verbindung, der man die Struktur 46b zuordnen könnte. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Produkts erkennt man zwei Multipletts bei  $\delta = 3.18$  und  $3.30$  für 2-H und 6-H, die im Lacton 46b nicht mehr äquivalent sind. Im IR-Spektrum des Moleküls er-

kennt man die für 5-Ring-Ketone typische C=O-Valenzschwingung <sup>53)</sup> bei  $1765\text{ cm}^{-1}$ . Ebenfalls vorhanden ist die C-O-C-Streckschwingung bei  $1000\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ . Im Massenspektrum ist der Molekülpeak von 164 deutlich zu erkennen. Ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte aus Mangel an Material nicht angefertigt werden.

Um zu größeren Mengen dieser Lactone zu gelangen, wurde versucht, die Lactone 46a und b aus den entsprechenden Alkalisalzen 56a und b darzustellen, ohne die freien Carbonsäuren isolieren zu müssen. Die Alkalisalze 56a und b erhielt man entweder aus der Darstellung der Carbonsäuren ohne zu hydrolisieren oder durch Verseifung der entsprechenden Ester und Entfernen des Lösungsmittels.



| <u>56</u> | R               |
|-----------|-----------------|
| <u>a</u>  | H               |
| <u>b</u>  | CH <sub>3</sub> |

Anschließend wurden die Alkalisalze 56a und b in gleicher Weise mit Benzolsulfochlorid umgesetzt wie die freie Carbonsäure 45b. Dieser Weg erwies sich als fruchtlos. Zwar wies das isolierte Material nach dem Einsatz von 56b nahezu identische IR- und Massenspektren auf, wie sie aus den Cyclisierungsversuchen der freien Carbonsäure 45b erhalten worden waren. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren enthielten aber keine sicheren Hinweise für das erwartete Lacton 46b. Eine Reinigung des Rohmaterials durch Destillation war nicht möglich, weil es sich

oberhalb von ca. 40°C zu zersetzen schien. Versuchte man, das Carboxylat 56a zu lactonisieren, traten die gleichen Schwierigkeiten auf. Das Massenspektrum zeigte mit der Massenzahl 150 den Molekülpeak für 46a, im IR-Spektrum ist die C=O-Valenzschwingung bei 1770 cm<sup>-1</sup>, die C-O-C-Streckschwingung bei 1020 cm<sup>-1</sup> zu erkennen.

Angesichts sehr geringer Ausbeuten, der bekannten Schwierigkeiten bei der Darstellung der freien Carbonsäuren und des Fehlens einer brauchbaren Reinigungsoperation der vermutlich empfindlichen Lactone wurden die Versuche eingestellt.

#### IV. Oxidationsreaktionen von Tricycloheptyl-carbinolen

##### 1. Oxidationen mit Chrom(VI)-oxid

###### 1.1. Allgemeines

Die Möglichkeiten, die in Kap. II beschriebenen Alkohole für intramolekulare Ringschlußreaktionen zu nutzen, sind sehr beschränkt. Nach Oxidation der Alkohole zu den entsprechenden Ketonen hat man Produkte in der Hand, die vielversprechende Ausgangsmaterialien zur Synthese von [n.1.1]-Propellanen darstellen.

Man sollte jedoch bedenken, daß Tricycloheptane vom Typ 13 in der Regel sehr empfindlich gegen Radikale, Schwermetallionen oder Protonen sind <sup>48,59</sup>). Viele Standardverfahren <sup>54)</sup> der Oxidation sind wegen des elektrophilen Charakters von Oxidationsmittel und Reaktionsmedium für Bicyclo[1.1.0]butane von vorne herein ungeeignet. Für die Oxidation säureempfindlicher Alkohole findet das "Collins Reagens", der Komplex aus Chrom(VI)-oxid und Pyridin ("Dipyridinium-chromat"), breite Anwendung <sup>55</sup>). Als brauchbare Lösungsmittel haben sich entweder Pyridin oder Methylenchlorid bewährt <sup>56</sup>). Anstelle des sehr feuchtigkeitsempfindlichen Chrom(VI)-oxid /Pyridin-

Komplexes verwendete Corey das an Luft über längere Zeit stabile Pyridiniumchlorochromat <sup>57)</sup>, das man aus Pyridin, Chromoxid und 6 molarer Salzsäure herstellt. Eine weitere von Swern eingeführte Methode nutzt "aktiviertes Dimethylsulfoxid" als Oxidationsmittel <sup>58)</sup>. Eine brauchbare Methode soll auch die Oxidation mit Bariummanganat sein <sup>60)</sup>.

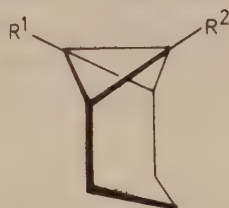
An Molekülen mit Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst sind Oxidationsreaktionen erst wenig untersucht. Einige Schwefelderivate von 13 ließen sich mit Wasserstoffperoxid oder m-Chlorperbenzoesäure zu den entsprechenden Sulfoxiden oder Sulfonen oxidieren <sup>20,61)</sup>.

Für die Oxidation von Tricycloheptylcarbinolen, die im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht wurde, erwies sich der  $\text{CrO}_3$ /Pyridin-Komplex in Pyridin als brauchbares Reagens. Die recht aufwendige Oppenauer-Oxidation war weniger effektiv <sup>38)</sup>.

## 1.2. Präparatives

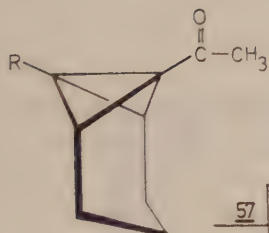
In dieser Arbeit wurden alle Chrom-VI-Oxidationen mit dem "Collins Reagens" durchgeführt. Tabelle 3 gibt eine Übersicht der dargestellten Tricycloheptyl-ketone. Für jede Alkoholgruppe, die oxidiert werden sollte, wurde ein zweifacher Überschuß am Chrom(VI)-Komplex eingesetzt, der durch langsame Zugabe von Chromtrioxid zu Pyridin bei 0°C dargestellt wurde. Die Reaktionszeiten betrugen zwischen 10 und 18 Stunden bei Raumtemperatur. Die gebildeten Ketone ließen sich durch Hochvakuum-Destillation oder Umkristallisation vom Rückstand abtrennen, der weitgehend aus polymerem Material bestand. Die Ketone wurden durch ihre analytischen und spektroskopischen Daten eindeutig charakterisiert. Die Dialkohole lieferten ausschließlich die entsprechenden Diketone (selektive Monooxidationen werden in Kap. IV.3. beschrieben).

Tab. 3: Oxidationsreaktionen mit Chrom(VI)-oxid



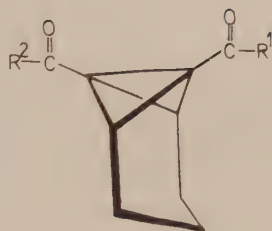
| Edukt      | Produkt                           |                                 | Nr.        | Ausbeute (%)     |
|------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------|------------------|
|            | R <sup>1</sup>                    | R <sup>2</sup>                  |            |                  |
| <u>31b</u> | COCH <sub>3</sub>                 | H                               | <u>57a</u> | 29 <sup>a)</sup> |
| <u>39b</u> | COCH <sub>3</sub>                 | Br                              | <u>57b</u> | 65               |
| <u>41</u>  | COCH <sub>3</sub>                 | CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | <u>57c</u> | 63               |
| <u>37a</u> | COCH <sub>3</sub>                 | = R <sup>1</sup>                | <u>58a</u> | 64               |
| <u>37b</u> | COCH <sub>3</sub>                 | COPh                            | <u>58b</u> | 65               |
| <u>37c</u> | COPh                              | = R <sup>1</sup>                | <u>58c</u> | 67               |
| <u>40</u>  | CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> | Br                              | <u>59b</u> | 19               |
| <u>32</u>  | CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> | H                               | <u>59a</u> | 0                |
| <u>38</u>  | CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub> | = R <sup>1</sup>                | <u>59c</u> | 0                |

a): Lit. 38



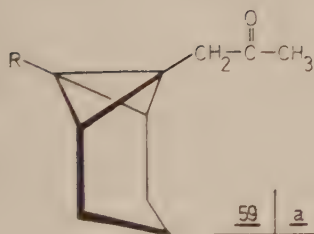
57

| <u>57</u> | R     |
|-----------|-------|
| <u>a</u>  | H     |
| <u>b</u>  | Br    |
| <u>c</u>  | COOMe |



58

| <u>58</u> | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  |
|-----------|-----------------|-----------------|
| <u>a</u>  | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> |
| <u>b</u>  | CH <sub>3</sub> | Ph              |
| <u>c</u>  | Ph              | Ph              |



59

| <u>59</u> | <u>a</u> | <u>b</u> | <u>c</u>                               |
|-----------|----------|----------|----------------------------------------|
| R         | H        | Br       | CH <sub>2</sub> -C(=O)-CH <sub>3</sub> |

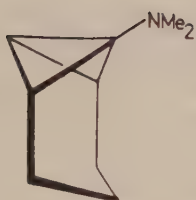
### 1.3. Stabilität der Tricycloheptylketone gegenüber elektrophilen Agenzien

Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan und seine 1-Alkyl-, 1,7-Dialkyl-, 1-Aryl- und 1,7-Diaryl-Derivate sind, wie praktisch sämtliche analog substituierten Bicyclo[1.1.0]butane, gekennzeichnet durch eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber elektrophilen Agenzien. Je nach der Natur des Elektrophils und des Reaktionsmediums isomerisieren Tricycloheptane zu weniger stark gespannten Olefinen (zu Norcarenen, Bicyclo[3.2.0]hept-6-enen, 1,3-Cycloheptadienen oder 3-exo-Methylen-cyclohexenen)<sup>48,59</sup>), oder sie addieren ein Molekül X-Y, wobei ebenfalls das Nachlassen der Ringspannung als Triebkraft der Reaktion anzusehen ist. 1-Acyl- und 1,7-Diacyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan, die Produkte der Oxidation der Alkohole 31b und 37a, haben die Empfindlichkeit

gegenüber Elektrophilen weitgehend eingebüßt. Besonders deutlich zeigt sich dieser Effekt bei den Diketonen 58a-c. Auch nach längerem Erhitzen in Eisessig wurden diese Verbindungen nicht zerstört, ebensowenig bei Zugabe von 2 N Salzsäure oder 2 N Schwefelsäure; im  $^1\text{H-NMR}$ -Versuch zeigten sich mit Silbertetrafluoroborat in  $\text{CDCl}_3$  erst nach zwei Stunden bei Raumtemperatur erste olefinische Signale. Das Keton 59b lagerte bei Zugabe von Eisessig sofort um; die  $\beta$ -ständige Carbonylgruppe übt also keinen wesentlichen stabilisierenden Effekt auf das Bicyclobutan-System mehr aus. Die olefinischen Produktgemische nach der Umlagerung wurden nicht näher untersucht.

Nimmt man an, daß bei Akzeptor-substituierten Bicyclobutanen das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Bicyclobutans abgesenkt wird <sup>62)</sup>, so wird der Energieabstand zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Elektrophils erhöht, der Energiegewinn der LUMO/Elektrophil/HOMO/Bicyclobutan-Wechselwirkung erniedrigt. Diese Verbindungen sollten demnach, wenn es sich hier auch um eine grobe, qualitative Abschätzung handelt, gegenüber Elektrophilen stabiler sein als der Grundkörper. Diese Deutung steht also im Einklang mit den eigenen Beobachtungen.

Harnisch <sup>63)</sup> und Zoch <sup>64)</sup> machten bei ihren Versuchen, das 1-Dimethylaminobicyclobutan 60 darzustellen, zu den obengenannten eigenen Ergebnissen entgegengesetzte Beobachtungen. 60 war als Donor-substituiertes Bicyclobutan gegenüber protischen, aber auch anderen, nur schwach elektrophilen Reagenzien, wie Deuterochloroform, äußerst instabil. Die Hydrolyse führte quantitativ zum 6-Norpinanon 61. Die Amino-Gruppe als starker Elektronendonator wirkt im obenausgeführten Sinne destabilisierend auf die Bicyclobutan-Zentralbindung.



60



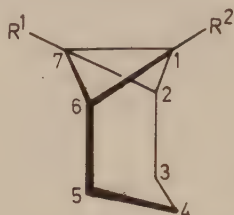
61

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Oxidation mit Chromtrioxid/Pyridin umso erfolgreicher verläuft, je stabiler die entstehenden Produkte gegenüber Elektrophilen sind.

#### 1.4. NMR-Spektren der Tricycloheptylketone

Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der akzeptorsubstituierten Tricycloheptane zeigen einige Besonderheiten. Zur Verdeutlichung wurden die chemischen Verschiebungen ausgewählter Positionen von einigen Verbindungen in den Tabellen 5 und 6 aufgelistet. Ergänzend sind in Tabelle 4 ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR-Daten anderer substituierte Tricycloheptane wiedergegeben. Dazu einige kurze Bemerkungen: Die Carbinole 31c, 39b und 41 besitzen am Alkohol-C-Atom ein Chiralitätszentrum. Dadurch werden die Flankenpositionen 2-H und 6-H diastereotop und sollten Anlaß zu verschiedenen  $\delta$ -Werten geben. Man beobachtet jedoch nur bei 31c das Auftreten von zwei Multipletts. Bei 39b und 41 ist die Aufspaltung so klein, daß sie unsichtbar bleibt. 37c entsteht als Gemisch der meso-Verbindung und des Racemats. In der meso-Verbindung sind die Flankenprotonen wieder diastereotop und liefern zwei Signale unterschiedlicher chemischer Verschiebung. Im Racemat sind diese Protonen magnetisch äquivalent.

Tab. 4: Ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR-Daten substituierter Tricyclo-  
[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane ( $\delta$ -Werte,  $\text{CDCl}_3$ )



| $\text{R}^1$               | $\text{R}^2$             | Nr.        | 7-H  | 2-H/6-H                                               | 3-H <sub>2</sub> /4-H <sub>2</sub> /5-H <sub>2</sub> |
|----------------------------|--------------------------|------------|------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| H                          | H                        | <u>13</u>  | 1.45 | 2.30                                                  | 1.28 <sup>a)</sup>                                   |
| $\text{CH}_2\text{OH}$     | H                        | <u>31a</u> | 1.40 | 2.50                                                  | 1.40                                                 |
| $\text{CH(Ph)OH}$          | H                        | <u>31c</u> | 1.30 | 2.17, 2.45<br>(diastereotop)                          | 1.30                                                 |
| $\text{CH(Ph)OH}$          | $= \text{R}^1$           | <u>37c</u> | -    | 2.43 (Racemat)<br>2.43, 2.93<br>( <u>meso</u> -Verb.) | 1.30                                                 |
| $\text{CH(CH}_3\text{)OH}$ | Br                       | <u>39b</u> | -    | 2.80                                                  | 1.43                                                 |
| $\text{CH(CH}_3\text{)OH}$ | $\text{CO}_2\text{CH}_3$ | <u>41</u>  | -    | 3.05                                                  | 1.37                                                 |

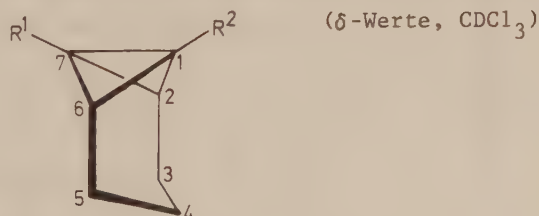
a): Lit. 39

In den Tricycloheptylketonen bewirkt die räumliche Nähe der vermutlich frei drehbaren Carbonylfunktion zu den vier H-Atomen an C-3 und C-5, daß diese Protonen stärker tieffeldverschoben werden als diejenigen an C-4. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Ketone erscheinen die Signale der Trimethylenbrücken deshalb als breites, sich über 0.5 ppm erstreckendes Multipllett. Das Signal der Flankenpositionen

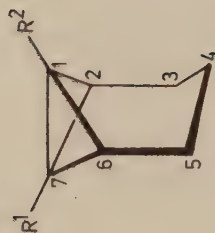
(schwach angedeutetes Triplett mit  $J = 1.25 \text{ Hz}$ ) ist um 1.0 bis 1.5 ppm zu tieferem Feld verschoben ( $\beta$ -Effekt der  $\text{C=O}$ -Funktion). Die  $\beta$ -Stellung der Carbonylgruppe in 59b und 59c hat dagegen keinen wesentlichen Einfluß mehr auf die chemische Verschiebung der Trimethylenbrücke.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind die Brückenkopf- und Flankensignale erwartungsgemäß zu tieferem Feld verschoben ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Effekt der  $\text{C=O}$ -Funktion). Ansonsten sind keine gravierenden Effekte feststellbar. In Abb. 2 sind stellvertretend das  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 58c wiedergegeben.

Tab. 5: Ausgewählte  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von Tricycloheptylketonen



| $\text{R}^1$               | $\text{R}^2$             | Nr.        | 7-H  | 2-H/6-H | 3-H <sub>2</sub> /4-H <sub>2</sub> /5-H <sub>2</sub> |
|----------------------------|--------------------------|------------|------|---------|------------------------------------------------------|
| $\text{COCH}_3$            | H                        | <u>57a</u> | 2.32 | 3.21    | 1.05-1.58                                            |
| $\text{COCH}_3$            | $\text{COCH}_3$          | <u>58a</u> | --   | 3.80    | 1.15-1.75                                            |
| $\text{COCH}_3$            | $\text{COPh}$            | <u>58b</u> | --   | 3.90    | 1.30-1.85                                            |
| $\text{COPh}$              | $\text{COPh}$            | <u>58c</u> | --   | 3.95    | 1.50-1.95                                            |
| $\text{COCH}_3$            | $\text{CO}_2\text{CH}_3$ | <u>57c</u> | --   | 3.75    | 1.15-1.75                                            |
| $\text{COCH}_3$            | Br                       | <u>57b</u> | --   | 3.43    | 1.20-1.75                                            |
| $\text{CH}_2\text{COCH}_3$ | Br                       | <u>59b</u> | --   | 2.55    | 1.30-1.45                                            |



Tab. 6: Ausgewählte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Tricycloheptylketonen  
( $\delta$ -Werte,  $\text{CDCl}_3$ )

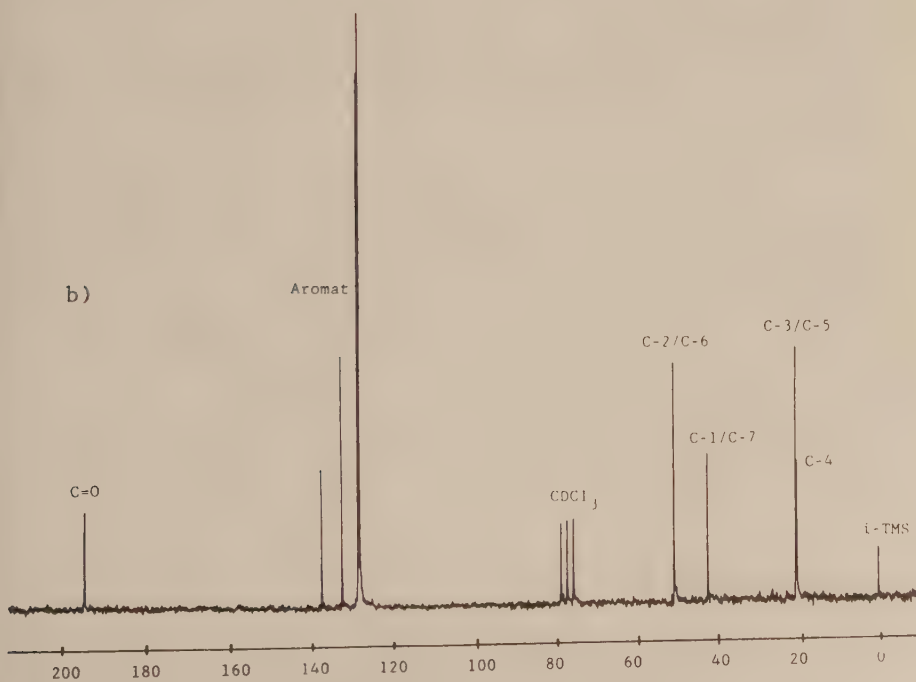
| $\text{R}^1$               | $\text{R}^2$             | Nr.        | C-1   | C-7   | C-2/C-6 | C-3/C-5 | C-4   | C=O            |
|----------------------------|--------------------------|------------|-------|-------|---------|---------|-------|----------------|
| H                          | H                        | <u>13</u>  | 5.90  | 5.90  | 40.30   | 21.00   | 21.60 | --             |
| $\text{COCH}_3$            | H                        | <u>57a</u> | 29.47 | 27.96 | 45.80   | 20.69   | 20.38 | 204.72         |
| $\text{COCH}_3$            | Br                       | <u>57b</u> | 36.22 | 31.65 | 52.70   | 20.59   | 19.78 | 200.18         |
| $\text{COCH}_3$            | $\text{CO}_2\text{CH}_3$ | <u>57c</u> | 41.05 | 35.95 | 47.22   | 20.20   | 19.90 | 200.30, 168.91 |
| $\text{COCH}_3$            | $= \text{R}^1$           | <u>58a</u> | 44.64 | 44.64 | 47.25   | 20.57   | 19.93 | 200.30         |
| $\text{COCH}_3$            | $\text{COPh}$            | <u>58b</u> | 44.65 | 41.95 | 48.77   | 20.54   | 20.10 | 194.72, 200.00 |
| $\text{COPh}$              | $\text{COPh}$            | <u>58c</u> | 42.37 | 42.37 | 50.73   | 20.57   | 20.32 | 194.97         |
| $\text{CH}_2\text{COCH}_3$ | Br                       | <u>59b</u> | 26.44 | 19.93 | 49.92   | 19.70   | 20.11 | 206.69         |

a)

- 35 -

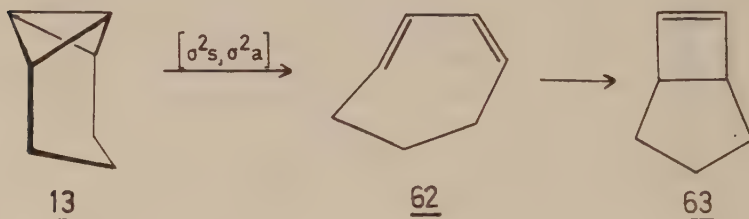


b)

Abb. 2: Kernresonanzspektren von **58c** in  $\text{CDCl}_3$ a)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrumb)  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum

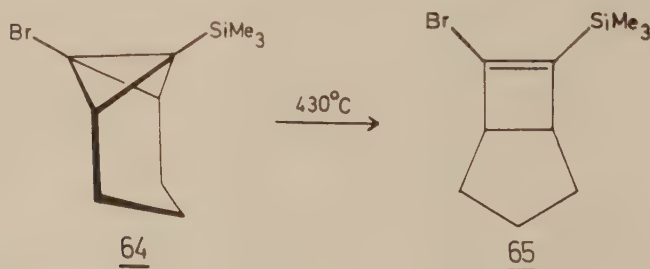
## 2. Thermische Isomerisierung von 58a

Unter Ausschluß elektrophiler Katalysatoren führte die Thermolyse von 13 ausschließlich zum Bicyclo[3.2.0]hept-6-en 63 <sup>66)</sup>.



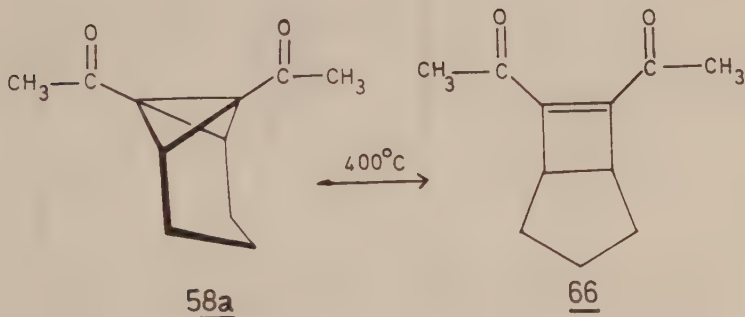
In einer erlaubten, konzertierten  $[\sigma_{2s} + \sigma_{2a}]$ -Ringöffnung soll aus 13 intermediär das cis,trans-Cyclohepta-1,3-dien 62 entstehen, das durch Konrotation den cis-verknüpften Bicyclus 63 ergibt <sup>68,69)</sup>. Von Christl und Mitarbeitern <sup>67)</sup> wurde auch ein Diradikalmechanismus vorgeschlagen.

Bei der Thermolyse von 64 bei 430°C in der Gasphase bei kurzer Verweilzeit des Materials in der Heizzone erhielt Baumgart <sup>70)</sup> ausschließlich den Bicyclus 65.



Die Thermolyse von 58a bei 400°C unter ähnlichen Bedingungen führte quantitativ zu 66. Die Charakterisierung von 66

erfolgte eindeutig durch die Kernresonanzspektren, die in Abb. 3 dargestellt sind.



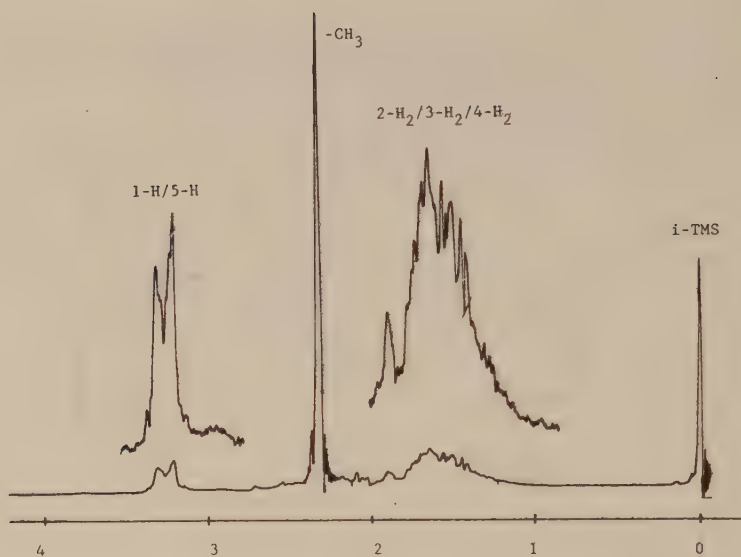
### 3. Oxidationen mit Silber(I)carbonat

Aufbauend auf die Ergebnisse der Chrom(VI)-Oxidationen erschien es mir notwendig, zu untersuchen, ob man die Dialkohole 37a-c ohne Umlagerungsreaktionen selektiv monooxidieren konnte. Silber(I)carbonat ist ein schon seit langem verwendetes Oxidationsmittel <sup>71)</sup>. Fetizon zeigte, daß man mit Silbercarbonat auf Zeolith Dialkohole zu Hydroxyketonen oxidieren kann <sup>72,73)</sup>.

Überträgt man diese Oxidation auf Bicyclobutane, so ist ein Erfolg nur möglich, wenn sich die Oxidation des Diols zum Hydroxyketon rascher vollzieht als die katalysierte Isomerisierung des Diols unter Verlust der Bicyclobutan-Teilstruktur.

Lösungsmittel zeigen einen, wenn auch nur sehr wenig untersuchten, Einfluß auf die Neigung von Bicyclobutan-Derivaten zur elektrophil katalysierten Umlagerung <sup>35,48)</sup>. So fand Cohen <sup>74)</sup>, daß 67 bei Raumtemperatur in Benzol inert gegenüber Silberperchlorat war, in Methanol dagegen sofort

a)



b)

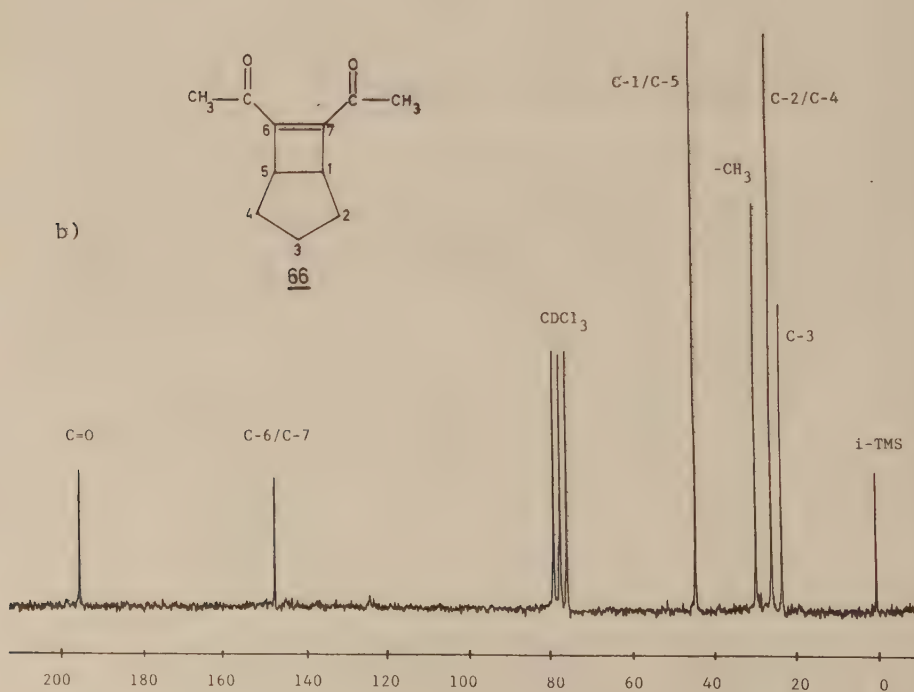
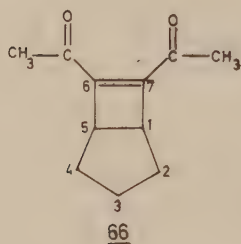
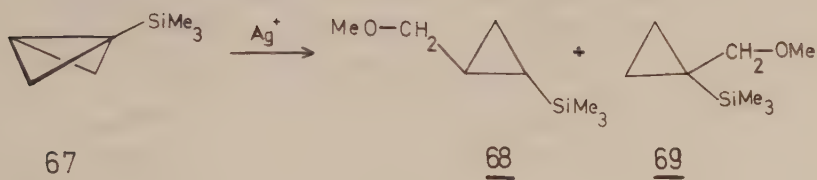


Abb. 3: Kernresonanzspektren von 66 in  $\text{CDCl}_3$

a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

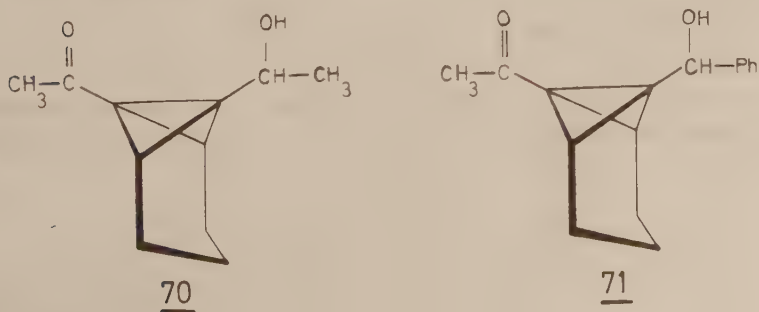
b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

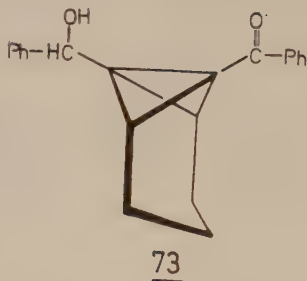
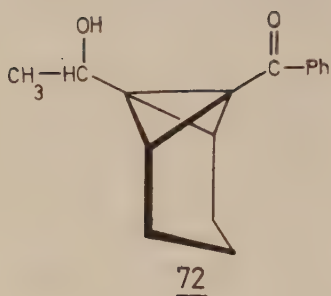
die beiden Methylether 68 und 69 im 1:1-Verhältnis lieferte <sup>75)</sup>.



In der Tat konnte man die Hydroxyketone 70-73 durch Silber(I)carbonat-Oxidation darstellen. Wichtig war dabei, daß man frisch gefälltes und im Dunkeln über Calciumchlorid getrocknetes Silbercarbonat <sup>76)</sup> verwendete. Gealtertes Silbercarbonat enthält offensichtlich Anteile an Silber(I)-oxid, das nicht mehr aktiv ist. Die Reaktionszeiten betrugen 2-3 Stunden in siedendem Benzol, die Ausbeuten erreichten 60 bis 90%. Optimale Ergebnisse erzielte man, wenn man 1.5 Äquivalente Silbercarbonat einsetzte. Bei größerem Überschuß erhielt man ein Gemisch aus Hydroxy- und Diketonen. Man beobachtete keine Hinweise für Umlagerungsprodukte. Die Hydroxyketone 70-73 wurden eindeutig durch ihre analytischen und spektroskopischen Daten charakterisiert.

Die Oxidation von 37b lieferte ein Gemisch aus ca. 5% 71 und 95% 72, das man nicht trennen konnte. Sekundäre Alkohole mit einem aromatischen Substituenten werden in diesem Fall leichter oxidiert als solche, die aliphatische Reste tragen.



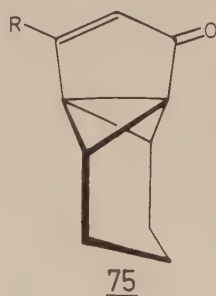
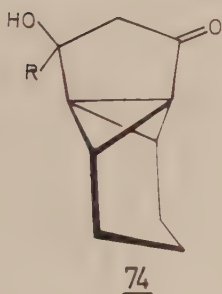


V. Kondensationsreaktionen von 1,7-Diacyltricyclo-  
[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanen

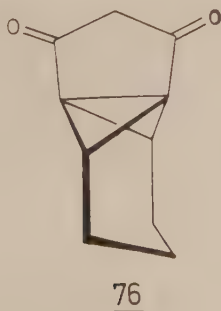
1. Aldol- und Claisen-artige Reaktionen

Intramolekulare Ringschlußreaktionen im Sinne einer Aldol-Kondensation <sup>22)</sup> sollten die Möglichkeit bieten, aus den  $\alpha$ -aciden Diketonen 58a und 58b die [3.1.1]Propellane 74a und 74b oder nach Wasserabspaltung 75a bzw. 75b darzustellen. Der Unterschied der Spannungsenergien von Bicyclobutan und [3.1.1]Propellan beträgt zwar nur etwa 5 kcal (die Spannungsenergie des [3.1.1]Propellans wurde zu ca. 70 kcal/Mol geschätzt <sup>15)</sup>); die Aldol-Addition ist jedoch eine Gleichgewichtsreaktion, so daß der zum Propellan 74 führende Additionsschritt unwahrscheinlich wird. Möglichkeiten, trotz einer ungünstigen Gleichgewichtslage die Aldol-Addition erfolgreich durchzuführen, bestehen durchaus. Die Trennung der Base vom Aldol in der Soxhlet-Apparatur <sup>77)</sup> stellt eine Methode dar; nach einem neuen Verfahren wird das Keton durch Behandeln mit basischem Aluminiumoxid ins Aldol übergeführt <sup>78)</sup>. Es war aber äußerst zweifelhaft, ob die Propellane 75 diese Bedingungen überleben würden. Deswegen wurden die Kondensationsversuche von 58 zuerst mit Kalium-

tert-butylat (KOtBu) in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt. Man reisolierete jedoch stets das Ausgangsmaterial. Die Umsetzung von 58a und 58b mit KOtBu in Dimethylsulfoxid (DMSO) führte dagegen zu einem überraschenden Ergebnis, auf das im Kapitel VI ausführlich eingegangen wird. Die Bildung von 74 oder 75 wurde nie beobachtet.

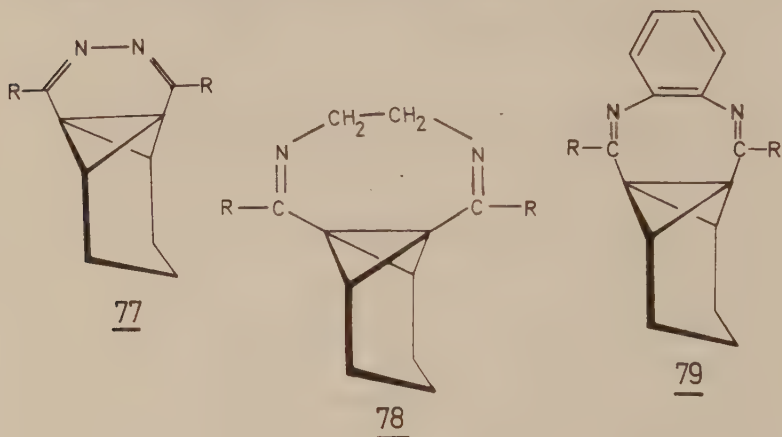


Mein Interesse richtete sich dann auf den Ketoester 57c, mit dem über eine Claisen-Kondensation der Ringschluß zum Ketopropellan 76 als möglich erschien. Da für eine derartige Reaktion starke Basen notwendig sind <sup>79)</sup>, wurden die Versuche mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF durchgeführt. Man fand keine Hinweise für die Bildung von 76, konnte aber die Ausgangsverbindung 57c nicht reisolieren. Es könnte hier eine Esterhydrolyse eingetreten sein.



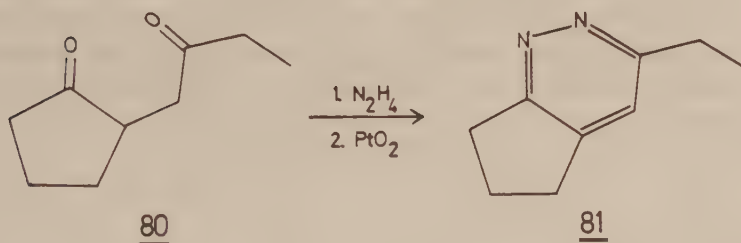
## 2. Umsetzungen mit Hydrazin und Diaminen

Nachdem die Bemühungen zur intramolekularen Cyclisierung von 57c und 58a und b vergebens waren, sollte versucht werden, durch bisnukleophile Stickstoffverbindungen die dritte Propellan-Brücke zu bilden. Bei der Umsetzung von 58a oder 58c mit Hydrazin sollte 77, mit Ethylendiamin 78 und mit o-Phenylendiamin 79 entstehen.



Die meisten Wege zu Azomethinen bedürfen der Säurekatalyse <sup>23)</sup>. Versuche, die Tosylhydrazone von 58a oder 58c im Neutralen darzustellen, schlugen fehl. Unter sauren Bedingungen entstanden Tosylhydrazone von nicht näher untersuchten Umlagerungsprodukten. Die Tricycloheptylketone sind zwar, wie oben näher ausgeführt, gegenüber Säuren recht stabil; inwieweit das für die entsprechenden Azomethine gilt, ist unklar; vermutlich lagern sie unter Säurekatalyse rasch um oder polymerisieren. Dieses Ergebnis schränkte die Überbrückungsmöglichkeiten von 58a und 58c beträchtlich ein.

Zur Darstellung von "Pyridazaprostacyclin" entwickelten Nicolaou und Mitarbeiter <sup>80)</sup> eine schonende Methode, 1,4-Diketone, wie z.B. 80, mit Hydrazin in Ethanol oder THF bei Raumtemperatur zu den entsprechenden cyclischen Azinen umzusetzen und dann in situ mit Platindioxid zu Pyridazinen, z.B. 81, zu oxidieren. Die Pyridazine waren in Lösung stabil, beim Konzentrieren setzten jedoch Zersetzungsreaktionen ein.



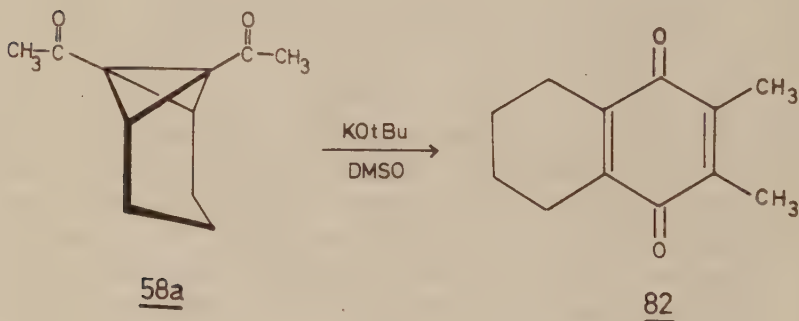
Bei der Umsetzung von 58a oder 58c mit Hydrazinhydrat in Ethanol oder THF bei 0°C oder bei Raumtemperatur konnten keine Hinweise für 78 gefunden werden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigten die völlige Umlagerung von 58 in unbekannte Produkte. Auch im Massenspektrum des Rohmaterials konnte kein dem erwarteten Produkt oder einem Fragment entsprechender Massenpeak gefunden werden. 77 könnte also entstanden sein, wäre dann aber viel zu instabil, um isoliert werden zu können.

Vergleichbare Ergebnisse lieferte die Umsetzung von 58a mit Ethylendiamin oder o-Phenylendiamin in THF bei Raumtemperatur. Man fand im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohmaterials neben geringen Mengen der Ausgangsverbindung 58a ausschließlich polymeres Material.

VI. Eine neuartige, unerwartete Reaktion der 1,7-Diacetyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane

1. Allgemeines zur Darstellung von 82

Wie im letzten Kapitel kurz angedeutet, führte die Umsetzung von 58a mit einem 10-fachen Überschuß an KOtBu in DMSO als Lösungsmittel zu einem überraschenden Ergebnis. Man isolierte in 25% Ausbeute eine gelbe, in Nadeln kristallisierende Verbindung, deren Struktur erst durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig als Tetrahydronaphthochinon 82 bewiesen werden konnte <sup>81)</sup>. Definierte Nebenprodukte wurden nicht isoliert.



Mit dem Chinon 82, das bereits in der Literatur beschrieben wurde <sup>82)</sup>, als Endprodukt, führt die Reaktion des 1,7-Diacetyltricycloheptans 58a mit KOtBu in DMSO zu einer Verbindung, deren Struktur kaum Interesse wachzurufen vermag. Bei näherer Betrachtung wird aber klar, daß der Reaktionsweg von 58a zu 82 keineswegs als trivial bezeichnet werden kann. Man erkennt, daß in 82 ein Kohlenstoffatom zusätzlich eingebaut wurde (58a: C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; 82: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>) und daß durch nicht bekannte Transpositionen beide Carbonylgruppen gewan-

dert sind. Abb. 4 zeigt die Computerzeichnung von 82, in Abb. 5 sind das  $^1\text{H}$ -NMR- und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 82 wiedergegeben.

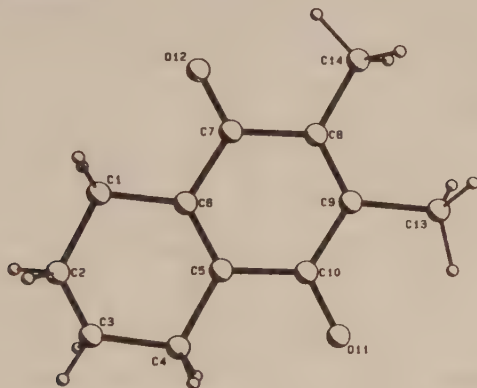
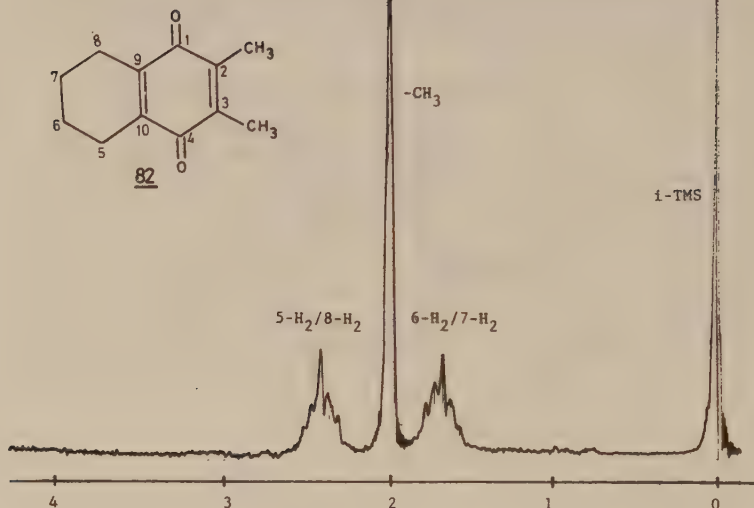


Abb. 4: Röntgenstruktur von 82

Im Zusammenhang mit der Bildung von 82 lassen sich eine Reihe von Fragen aufwerfen, deren Beantwortung ganz wesentlich zum Verständnis des Reaktionsablaufs ist.

- Ist die Chinonbildung nur mit enolisierbaren Ketonen oder auch mit 58b und 58c durchführbar?
- Welche Rolle spielt das Lösungsmittel DMSO? Stammt das neue C-Atom vom DMSO?
- Kann man durch Abstoppen, Verändern der Konzentration oder der Reaktionsbedingungen irgendwelche Zwischenstufen isolieren?
- Kann man durch Markierungsexperimente Rückschlüsse auf die Herkunft der C-Atome in 82 ziehen?

a)



b)

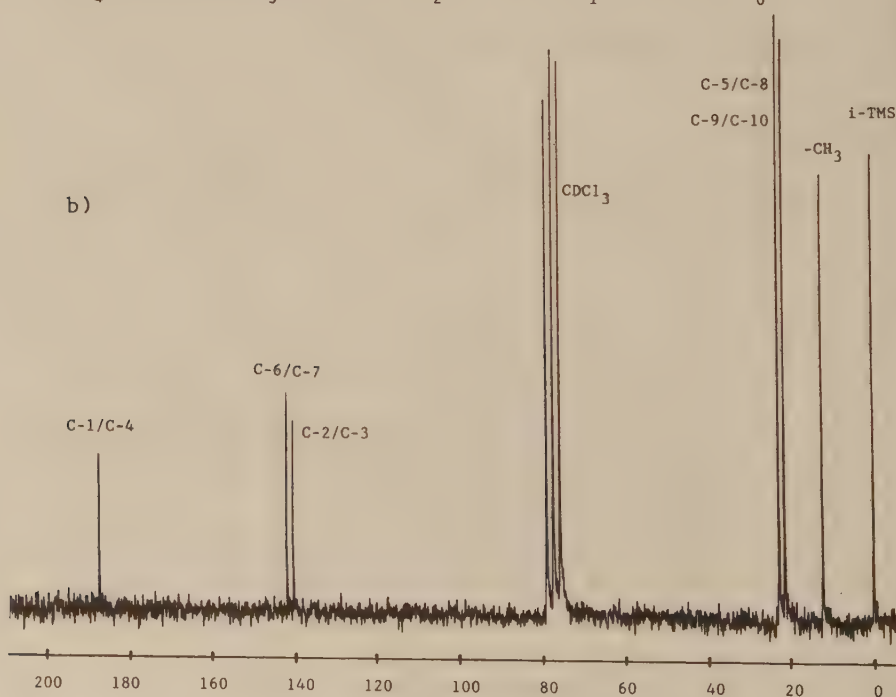


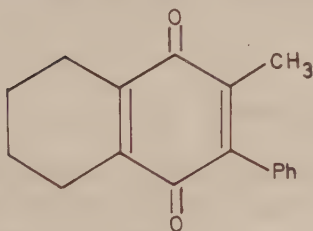
Abb. 5: Kernresonanzspektren von **82** in  $\text{CDCl}_3$

a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

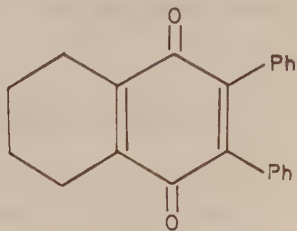
b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

## 2. Der Einfluß von Substituenten

Setzte man 58b und 58c unter den gleichen Bedingungen wie 58a mit KOtBu in DMSO um, so erhielt man 83 in 15% und 84 in 35% Ausbeute.



83



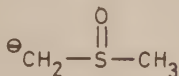
84

Die Strukturen sind durch ihre spektroskopischen Daten eindeutig gesichert. Beim Einsatz von 58c war, im Gegensatz zu 58a,b, die Reaktion zu Beginn exotherm. Bei der Umsetzung des Ketoesters 57c mit KOtBu in DMSO erhielt man kein vergleichbares Ergebnis. Wahrscheinlich trat nur eine Esterhydrolyse ein.

Die Reaktion ist also nicht auf enolisierbare Ketone beschränkt, sie scheint im Gegenteil bei nicht enolisierbaren Ketonen wie 58c in besseren Ausbeuten zu verlaufen.

## 3. Die Rolle des DMSO

Erzeugte man das Dimethanion 85 nach der von Corey<sup>83)</sup> entwickelten Methode aus DMSO und Natriumhydrid und setzte dieses mit einer äquimolaren Menge von 58a-c um, so konnte man auch hier wieder die Chinone 82, 83 und 84 isolieren, allerdings in kürzeren Reaktionszeiten von 1-2 Stunden.



85

Für 82 und 83 waren die Ausbeuten geringer, für 84 dagegen stieg sie auf bis zu 45%. Nebenprodukte konnten nicht isoliert werden. Das Dimsylanion 85 ist damit als angreifendes Teilchen zu betrachten, das am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktionsfolge teilnimmt. Wahrscheinlich stammt das neu eingebaute C-Atom der Chinone von 85.

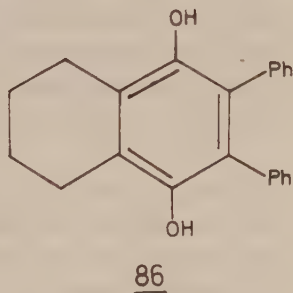
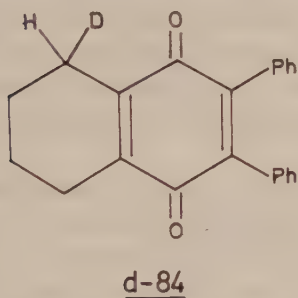
#### 4. Einfluß der Reaktionsbedingungen

Die Untersuchungen über den Einfluß der Reaktionsbedingungen erbrachten keine befriedigenden Ergebnisse. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur bei der Umsetzung von 58a mit KOtBu in DMSO auf über 50°C erniedrigte die Ausbeute dramatisch und führte zu einem Gemisch nicht identifizierbarer Verbindungen. Die Verfolgung dieser Reaktion bei Raumtemperatur durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zeigte, daß das Diketon 58a bereits nach 5 Minuten vollständig verschwunden war, das Chinon 82 aber erst nach 2 Stunden deutlich sichtbar wurde und dann stetig zunahm. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung ließen nach Abbruch der Reaktion nach 10 Minuten das Auftreten von Olefinsignalen erkennen, die nach 4 Stunden nicht mehr vorhanden waren. Sichere Hinweise für die Konstitution von Zwischenprodukten konnte man den Spektren jedoch nicht entnehmen.

#### 5. Umsetzungen mit $[\text{d}_6]$ -DMSO

Erzeugte man das Dimsylanion aus  $[\text{d}_6]$ -DMSO und setzte es in  $[\text{d}_6]$ -DMSO mit dem Diketon 58c um, so erhielt man nach einer deutlich verlängerten Reaktionszeit von 18 Stunden in nur 20proz. Ausbeute ein Gemisch aus 84 und einer weiteren Verbindung. 84 war laut hochaufgelöstem Massenspektrum mono-deutert (d-84). Der zweiten Verbindung ordne ich die

Hydrochinon-Struktur 86 zu. 86 war wahrscheinlich auch mono-deuteriert. Diese Aussage gründet sich auf die Analyse der Kernresonanzspektren des 1:1-Gemisches von d-84 und 86.



d-84 konnte durch mehrmaliges Ausschütteln mit 2 N Natronlauge von 86 abgetrennt und gesondert spektroskopiert werden. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von d-84 ergab die Integration der Multipletts bei  $\delta = 2.50$  ( $5\text{-H}_2$ ,  $8\text{-H}_2$ ) und bei  $\delta = 1.70$  ( $6\text{-H}_2$ ,  $7\text{-H}_2$ ), daß ein Deuterium an der Position C-5 bzw. C-8 sitzen muß. Dieses Ergebnis könnte auf eine definierte, basenkatalysierte Isomerisierung einer Doppelbindung hinweisen, bei der, da in  $[\text{d}_6]$ -DMSO gearbeitet wurde, ein Deuterium eingebaut wurde.

Kontrollversuche, 84 mit Natriumhydrid in THF zum Hydrochinon 86 zu reduzieren, gelangen nicht. 86 dürfte also eher die Vorstufe zu 84 sein.

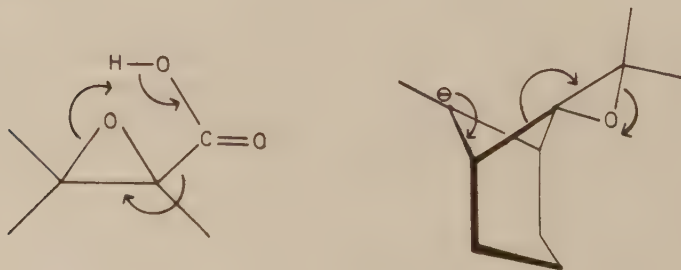
Eine Oxidation von 86 zu 84 durch DMSO im letzten Schritt ist bei den bekannten oxidierenden Eigenschaften des DMSO durchaus denkbar <sup>58,84</sup>). Die deutliche Verlangsamung der gesamten Reaktionsfolge läßt auf einen kinetischen Isotopieeffekt des Deuteriums im Reaktionsgeschwindigkeits-bestimmenden Schritt schließen <sup>85</sup>).

## 6. Diskussion eines möglichen Mechanismus

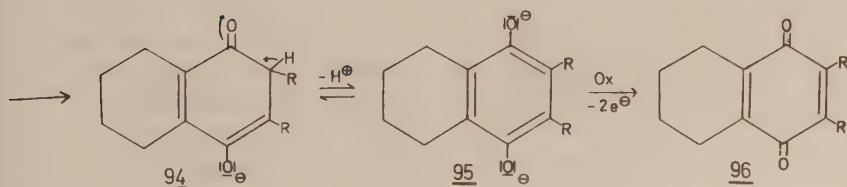
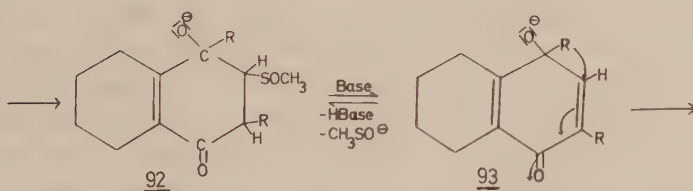
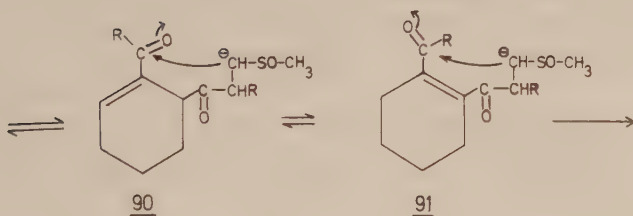
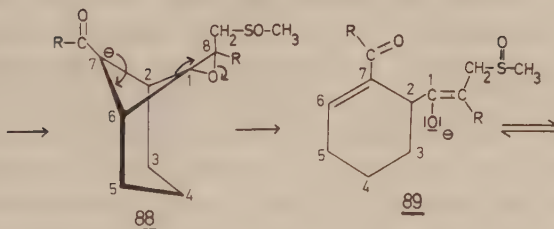
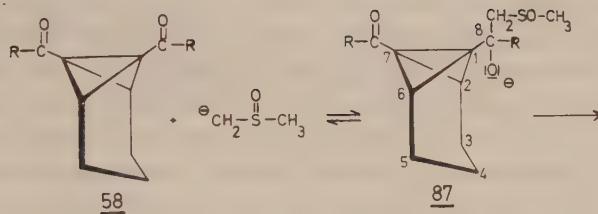
Mit den gesammelten Ergebnissen läßt sich ein Mechanismus formulieren (Schema III), der spekulative Elemente enthält. Das erarbeitete Material reicht nicht aus, um jedes Detail der Reaktionsfolge zu begründen. Auf eine ausführliche Diskussion muß deshalb verzichtet werden. Einige Teilschritte sollen jedoch genauer herausgestellt werden.

Die Addition des Dimsylanions 85 an die Carbonylgruppe des Diketons im ersten Schritt erscheint plausibel. Der anschließende Angriff des Alkoholatsauerstoffs von 87 an das Brückenkopf-C-Atom unter Öffnung der Zentralbindung und Bildung des Epoxids 88 erinnert an die Darzens-Glycidester-Synthese<sup>86)</sup>. Als "Nukleofug" tritt bei 87 statt eines Halogenids der Brückenkopf C-7 auf, dessen negative Ladung durch die Acylgruppe resonanzstabilisiert ist. Der nukleophile Angriff auf ein Bicyclobutan unter Öffnung der Zentralbindung ist ebenfalls vielfach beschrieben<sup>48)</sup>. Die anschließende Umlagerung von 88 zu 89 kann man entfernt mit der Decarboxylierung von Glycidsäuren ( $\alpha$ -Epoxycarbonsäuren) zu Aldehyden vergleichen<sup>87)</sup>. In Schema II ist das kurz angedeutet.

Schema II:



Schema III:

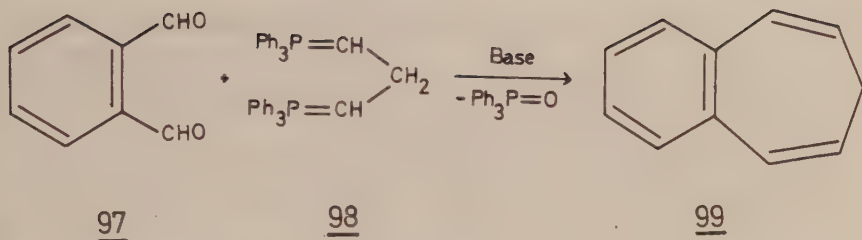


Man kann die Umlagerung von 88 in 89 (wie die Decarboxylierung von Glycidsäuren) aber auch als Grob-Fragmentierung auffassen <sup>88)</sup>. 89, 90 und 91 befinden sich durch Verschiebung acider Protonen im Gleichgewicht. Die Cyclisierung von 91 zu 92 erfolgt durch einen nukleophilen Angriff an die verbleibende Carbonylgruppe. Baseninduzierte Eliminierungsreaktionen von Sulfenaten aus Sulfoxiden sind bekannt <sup>89)</sup>, was in diesem Fall zu 93 führt. Die Bildung von 94 aus 93 entspricht einer vinyllogen basenkatalysierten  $\alpha$ -Ketol-Umlagerung <sup>90)</sup>. Solche ist meines Wissens noch nicht beschrieben worden, jedoch, folgt man dem Vinylogie-Prinzip nach Fuson <sup>91)</sup>, sollte auch diese schon deshalb möglich sein, weil sie vermutlich exotherm abläuft. Die Zwischenstufe 94 wird durch die Base sicherlich unmittelbar zu 95 deprotoniert, dem Dialkalisalz des entsprechenden Hydrochinons. Dessen Oxidation im letzten Schritt zum Chinon 96 wurde schon weiter oben kommentiert.

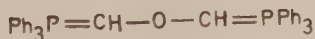
## VII. Wittig-Reaktionen

### 1. Allgemeines

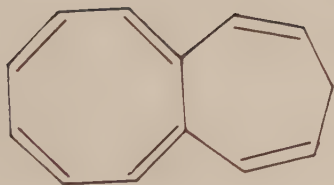
Die Wittig-Reaktion stellt eine verbreitete Methode dar, aus Carbonylverbindungen Olefine zu synthetisieren <sup>92)</sup>. Schon kurz nach Entdeckung dieser Reaktion nutzte Wittig sie zu einer doppelten intramolekularen Reaktion von Dicarbonylverbindungen und Bis-Alkylditriphenylphosphoranen, die zu ungesättigten cyclischen Verbindungen führte <sup>24,93)</sup> (dafür ist der Name Bis-Wittig-Reaktion eingeführt worden). So konnte er aus dem Phthaldialdehyd 97 mit dem Bis-Ylid 98 das 7H-Benzocycloheptatrien 99 darstellen. Auf analoge Weise konnte auch Breslow das Cyclooctatetraeno[d]cyclo-



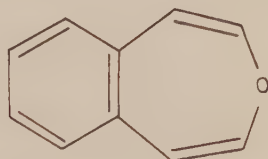
heptatrien 100 synthetisieren <sup>94)</sup>. Das Bis-Ylid 101 nutzte Dimroth <sup>95)</sup> zur Darstellung des Benzo[d]oxepins 102.



101



100

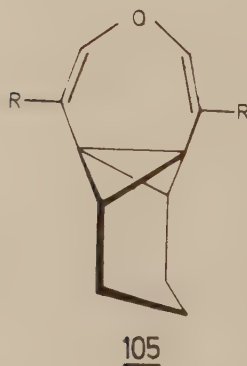
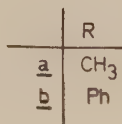
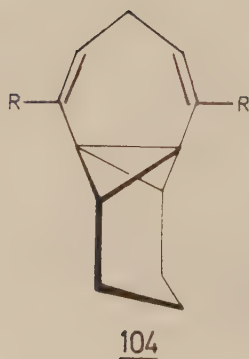
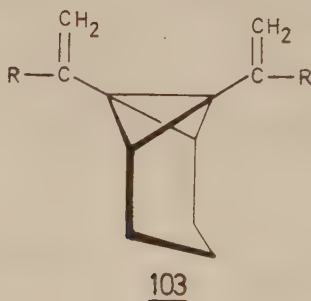


102

Ein generelles Problem der Bis-Wittig-Reaktionen liegt darin, daß sie oft nur zu geringen Produktausbeuten führen und sehr von den Reaktionsbedingungen abhängen. Zudem ist es zum Teil schwierig und aufwendig, cyclisches von nicht-cyclischem Material abzutrennen, wenn man das gewünschte Produkt überhaupt rein isolieren kann <sup>24)</sup>.

Für mich war es interessant zu untersuchen, ob die Wittig-Reaktion auch auf die Diacyltricycloheptane 58a und 58c anzuwenden war, was zu den bis jetzt nicht bekannten Olefinen 103a und 103b führen würde.

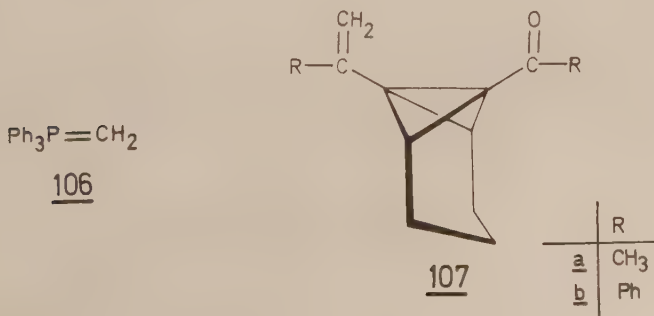
Die Umsetzung mit dem Bis-Ylid 98 könnte die Propelladiene 104a und 104b liefern. Reaktionen mit dem Bis-Ylid 101, das aus dem  $\alpha,\alpha'$ -Dibrommethylether <sup>96)</sup> durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten BuLi erhalten werden kann <sup>95)</sup>, und das zu den Oxapropelladienen 105a bzw. 105b führen sollte, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.



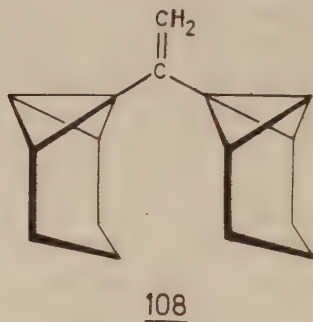
## 2. Darstellung von 103

Die Diketone 58a und 58c wurden in einer doppelten Wittig-Reaktion mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphonium-methylid 106, das aus Methyltriphenylphosphoniumbromid und BuLi erzeugt wurde, umgesetzt. Man erhielt 103a in 60-70%, 103b in 70-80% Rohausbeute. Die Reinigung dieser Verbindungen gestaltete sich schwierig. Da bei erhöhter Temperatur Polymerisation einsetzte, waren sie nicht destillierbar. Auch an Luft polymerisierten sie sehr rasch. Geringe Mengen von 103b, nicht aber von 103a, wurden durch präparative Schichtchromatographie auf Kieselgel rein erhalten. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohmaterials 103a,b konnte man geringe Anteile der Mono-Wittig-Produkte 107a und 107b erkennen. Versuche, diese Nebenprodukte dadurch auszuschließen, daß man mit einem Überschuß an 106 arbeitete, schlugen fehl. Der Einsatz von drei Äquivalenten 106 führte nur noch zu polymerem Material.

103a und 103b sind durch ihre Kernresonanzspektren und hochauflösende Massenspektroskopie belegt. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 103b erkennt man für die *exo*-Methylenprotonen ein AB-System bei  $\delta = 5.00$  und  $\delta = 5.11$  mit  $J = 9$  Hz. Im Spektrum von 103a zeigen diese Protonen ein verbreitertes Singulett bei  $\delta = 4.17$ . Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liefern diese C-Atome Signale bei  $\delta = 111.95$  bzw.  $\delta = 108.72$ . Die Flanken-C-Atome (C-2, C-6) zeigen erwartungsgemäß gegenüber den Ausgangsverbindungen einen Hochfeldshift von ca. 10 ppm.

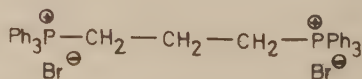


Die Umsetzung des Ditricycloheptylketons 53 mit dem Ylid 106 führte in keinem Fall zum gewünschten Olefin 108. Man reisolierte nahezu quantitativ die Ausgangsverbindung. Die sterisch anspruchsvollen Tricycloheptanreste von 53 scheinen den Angriff des Ylids an die Carbonylgruppe und die Ausbildung der Vierringzwischenstufe zu behindern.



### 3. Bis-Wittig-Reaktionen

Das aus dem Dibromid 109 mit BuLi erzeugte Bis-Ylid 98 wurde unter verschiedenen Bedingungen mit 58a und 58c umgesetzt. Mit 58a erhielt man keine Hinweise für die Bildung des Propelladiens 104a. Nach aufwendigen Trennverfahren und präparativer Schichtchromatographie auf Kieselgel konnte man bei der Umsetzung von 58c mit 98 15 mg (1.5%) einer Substanz isolieren, der man die Struktur des Propelladiens 104b zuordnen kann. Im Rohprodukt befanden sich außer 58c große Anteile an polymerem Material. Durch Verlängerung der Reaktionszeit wurde zwar alles 58c verbraucht, jedoch ließen sich keine Hinweise für 104b finden.



109

Der von Wittig<sup>93)</sup> beschriebene alternative Weg, das Bis-Ylid 98 mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak zu erzeugen und THF als Lösungsmittel zu verwenden, führte zu keinem Ergebnis. 58c war verbraucht, man fand jedoch keine Hinweise für 104b.

Abb. 6 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 104b. Man erkennt bei  $\delta = 6.15$  das Triplet der beiden olefinischen Protonen, bei  $\delta = 3.05$  das Triplet der Methylenbrücke, ebenso das Multiplett der Flankenprotonen bei  $\delta = 2.63$  und das verbreiterte Signal der 6 Protonen des Bügels bei  $\delta = 1.63$ . Das Massenspektrum enthielt den Molekülpeak von 310.

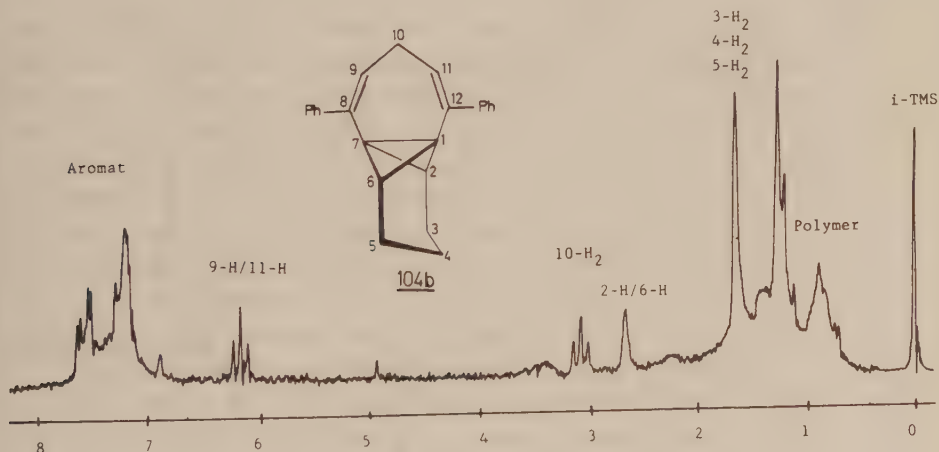


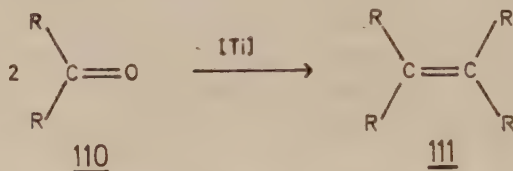
Abb. 6: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 104b in CDCl<sub>3</sub>

Die großen Schwierigkeiten bei der Synthese von 104b und seine Instabilität gestatteten es nicht, dieses Propellan in größerem Maßstab herzustellen und seine chemischen und photochemischen Eigenschaften zu untersuchen.

# VIII. "McMurry-Reaktionen"

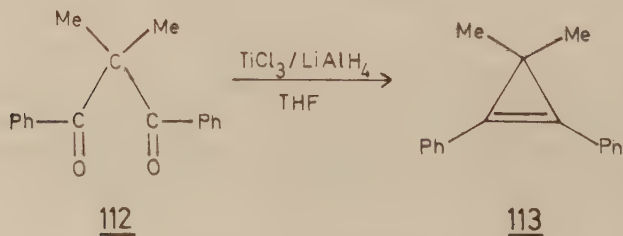
## 1. Allgemeines

Ketone (110) reagieren mit Reagenzien, die Titan in einer niedrigen Oxidationsstufe enthalten (Ti(0), Ti(I)), durch reduktive Kupplung zu Alkenen (111) <sup>97</sup>).

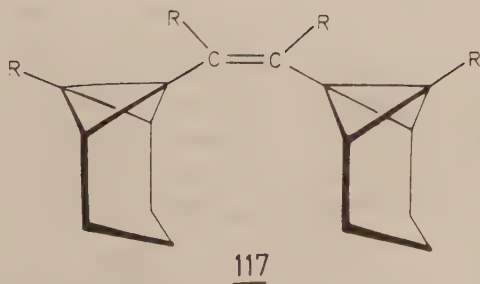
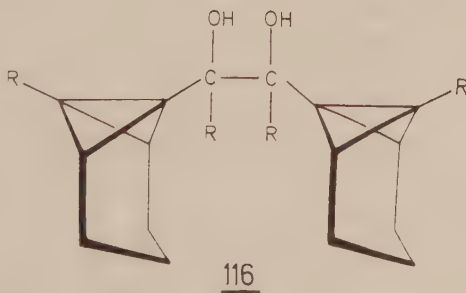
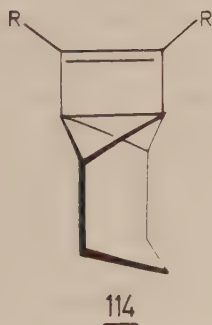


Diese nach McMurry benannte Reaktion ist etwa 1973 nahezu gleichzeitig von McMurry, Mukaiyama und Tyrlik entdeckt worden <sup>98</sup>). Sie stellt eine besonders einfache Synthese auch für viele gespannte Olefine dar. Die niedrigvalenten Titan-Reagenzien werden in der Regel aus Titantrichlorid durch Reduktion mit starken Reduktionsmitteln (Natrium/Kalium; Zink-Kupfer-Paar; Lithiumaluminiumhydrid) erhalten. Die 2:1-Mischung aus Titantrichlorid und Lithiumaluminiumhydrid (TiCl<sub>3</sub>/LiAlH<sub>4</sub>), die sich als besonders reaktiv erwies <sup>99</sup>), ist seit neuerer Zeit käuflich zu erwerben (McMurry-Reagens).

Baumstark nutzte dieses Reagens zur Darstellung von tetra-substituierten Cyclopropenen <sup>100</sup>). So konnte er in 46proz. Ausbeute 113 aus dem Diketon 112 synthetisieren.



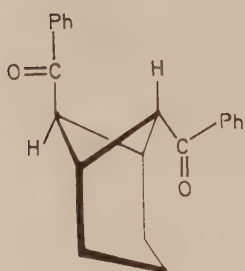
Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Reaktionsverhalten der Diketone 58a-c gegenüber dem System  $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$  untersucht werden. Es war eher unwahrscheinlich, daß in Analogie zur Darstellung der Cyclopropene das [2.1.1]Propellan 114 entstehen würde, da schon Darstellung und Nachweis des vermutlich etwas weniger gespannten [2.1.1]Propellans 115 durch Wiberg und Mitarbeiter größte Schwierigkeiten bereitet hatte<sup>101)</sup>. Jedoch schien eine Dimerisierung von 58 zum Pinakol 116 oder die Reaktion zum Olefin 117 denkbar. Umlagerungsreaktionen waren aber nicht auszuschließen.



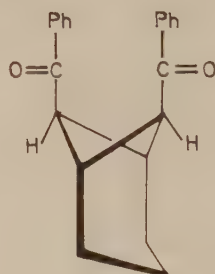
## 2. Reaktionen von 58c mit dem McMurry-Reagens

### 2.1. Präparatives

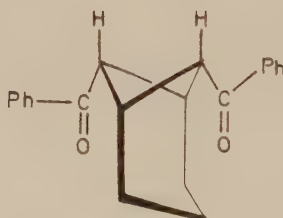
Die Umsetzung von 58c mit 4 Äquivalenten McMurry-Reagens (bezogen auf  $\text{TiCl}_3$ ) führte in einer Ausbeute von 50% zu einem 1:1-Gemisch der Norpinane 118 und 119. Behandelte man dieses Gemisch mit Natriummethanolat in Methanol, so verringerte sich der Anteil an 119 und man beobachtete die Bildung des dritten Stereoisomeren, dem 6-endo-7-syn-Dibenzoylnorpinan 120. Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Integration konnte das Verhältnis 118:119:120 zu ca. 4:2:1 bestimmt werden.



118



119



120

Die räumliche Anordnung der Benzoylgruppen in den Stereoisomeren 118-120 läßt sich aus ihren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren eindeutig entnehmen. Die beiden Protonen 6-H und 7-H von 120 erscheinen als Triplet mit einer Kopplungskonstanten  $J = 5.5 \text{ Hz}$  bei  $\delta = 3.68$ . Nach Wiberg und Hess <sup>102)</sup> ist diese

Kopplungskonstante im Norpinansystem typisch für die Kopplung eines exo-ständigen Vierringprotons mit den Brückenkopfprotonen. 118 zeigt ein Singulett bei  $\delta = 3.05$  für 7-H und ein Triplett bei  $\delta = 3.30$  für 6-H, das mit dem Singulett der beiden endo-ständigen Vierringprotonen von 119 zusammenfällt. Die oben genannten Verhältnisse wurden durch Integration dieser Signale ermittelt.

Die Trennung eines Gemisches aus 118 und 119 war nur bedingt möglich. 119 löste sich etwas schwerer in Methanol als 118, so daß man nach dem Kristallisieren eines 118/119-Gemisches durch Einengen der Mutterlauge ein 4:1-Gemisch aus 118 und 119 erhalten konnte. In Kap. IX.2.2. wird die annähernd stereospezifische Synthese von 119 beschrieben. Dadurch wurde die eindeutige Identifizierung der Norpinane 118-120 möglich.

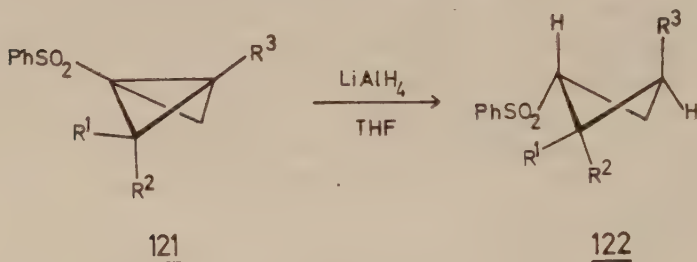
Hinweise für intra- oder intermolekulare Kupplungsprodukte konnten nicht gefunden werden. Setzte man einen Unterschuß an McMurry-Reagens ein, so wurden geringe Anteile an 118 und 119 neben der Ausgangsverbindung 58c isoliert. Eine elektrophil katalysierte Isomerisierung wurde nicht beobachtet.

## 2.2. Zum Mechanismus der Reduktion der zentralen Bicyclobutan-Bindung

Die Norpinane 118 und 119 müssen durch Reduktion der Bicyclobutan-Zentralbindung von 58c entstanden sein. Derartige Reduktionen gelangen bei alkylsubstituierten Bicyclobutanen nur mit Lithium in primären Aminen<sup>103)</sup>. 1-(Arylsulfonyl)bicyclobutane, wie 121, ließen sich jedoch mit  $\text{LiAlH}_4$  in THF zu den entsprechenden Cyclobutanen 122 reduzieren. Diese für Bicyclobutane ungewöhnliche Reduktion erklärte Gaoni<sup>104)</sup> mit der Ähnlichkeit dieser Verbindungen

mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Sulfonen, bei denen ausschließlich die Doppelbindung reduziert wurde <sup>105</sup>).

$\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen dagegen werden durch  $\text{LiAlH}_4$  fast ausschließlich zu ungesättigten Alkoholen reduziert <sup>106</sup>). Die Umsetzung von 58c mit  $\text{LiAlH}_4$  führte auch folgerichtig zu einem nicht näher bestimmten Gemisch der Alkohole 37c und 73; die Zentralbindung blieb erhalten.

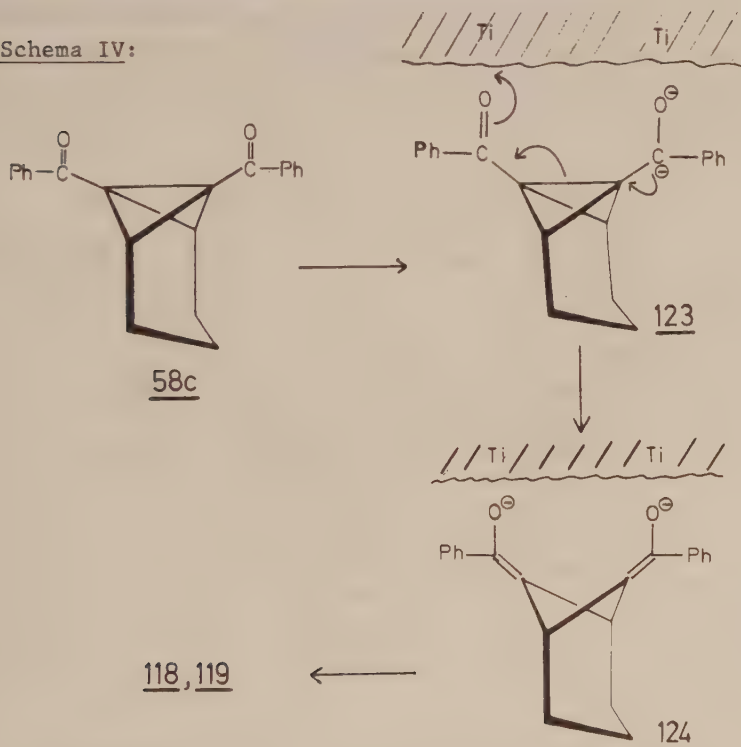


Der Reduktionsschritt muß durch Elektronenübertragung des niederwertigen Titans auf die Carbonylgruppe eingeleitet worden sein. In Analogie zum Mechanismus der McMurry-Reaktion für Arylketone <sup>107</sup>) sollte man das Entstehen des Dianions 123 erwarten. Durch nachfolgende Spaltung der C-1-C-7-Bindung entstand das Bisenolat 124, das durch anschließende Protonierung zu 118 und 119 reagierte. In Schema IV ist der mögliche Mechanismus vereinfacht wiedergegeben.

Mechanistische Untersuchungen von Geise <sup>99</sup>) belegten die Bindung des Sauerstoffanions an ein Titan der Oberfläche, das durch Hydrolyse (zum Alkohol) abgespalten werden konnte. Welcher Folgeprozeß im vorliegenden Fall für die beobachtete Stereochemie verantwortlich war, bleibt unklar. Wahrscheinlich bewirkte die Bindung an die Titanoberfläche, daß das Proton nur von der Sechsringseite des Norpinans angreifen konnte, was das Entstehen des endo-syn-Isomeren 120 verhinderte. Durch basenkatalysierte Isomerisierung sollte man zu

einem thermodynamisch kontrollierten Gemisch aller drei Stereoisomeren kommen, was auch gefunden wurde.

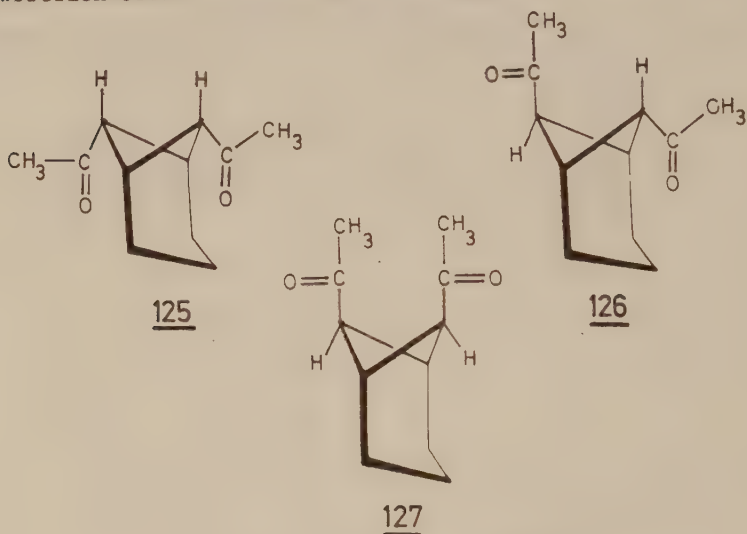
Schema IV:



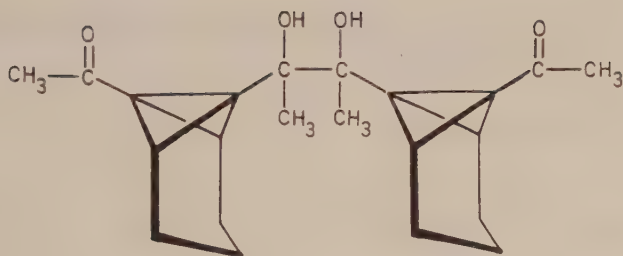
### 3. Reaktionen von 58a mit dem McMurry-Reagens

Bei der, in Analogie zu 58c, mit 58a durchgeführten Reaktion konnte man aus dem Reaktionsrückstand in einer Ausbeute von 15% ein Gemisch der drei stereoisomeren Norpinane 125, 126 und 127 im ungefähren Verhältnis 2:2:1 herausdestillieren. Auf eine Trennung wurde verzichtet. Wegen des gegenüber der Benzoylgruppe geringeren Raumbedarfs der Acetylgruppe scheint sich hier schon während der Reaktion oder beim Aufarbeiten das obengenannte Gleichgewicht eingestellt zu haben, das sich mit Natriummethanolat in Methanol

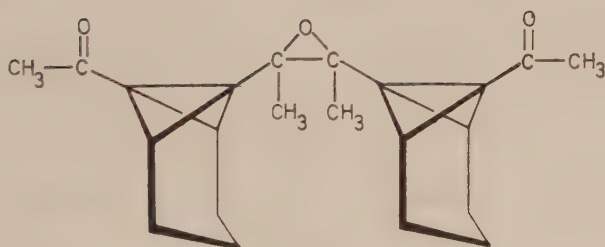
nicht mehr wesentlich veränderte. Nach McMurry<sup>107)</sup> verläuft die McMurry-Reaktion bei Alkylketonen über Radikalanionen. Dieser, für die Kupplung von Ketonen im Regelfall zu vernachlässigende Unterschied des Reaktionsmechanismus könnte ebenfalls für dieses, etwas andere Resultat verantwortlich sein.



Die Reaktion von 58a mit 0.8 Äquivalenten McMurry-Reagens führte zu einem vollkommen anderen Resultat. Weder die Ausgangsverbindung, noch die Norpinane 125-127 konnten nachgewiesen werden. Aus dem öligen Rückstand konnte man durch Herauslösen mit Essigester und anschließendes Einengen des Lösungsmittels farblose Kristalle isolieren. Der unscharfe Schmelzpunkt von  $170-180^\circ\text{C}$  ließ an ein Produktgemisch denken. Im Massenspektrum fand man einen wenig intensiven Peak bei  $m/e = 358$ , der 128, einem Kupplungsprodukt von 58a, entspräche.  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren zeigten jedoch die Anwesenheit mindestens einer weiteren Verbindung, der vielleicht die Konstitution des Epoxids 129 zukommt. Eine Trennung war nicht möglich. Olefinische Produkte waren nicht zu beobachten.



128



129

Epoxide als Nebenprodukte bei McMurry-Reaktionen mit einem Unterschuß an  $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$  sind beobachtet worden 99). Eine eindeutige Strukturaufklärung dieser, in mehreren Versuchen reproduzierbar entstehenden Verbindungen gelang nicht.

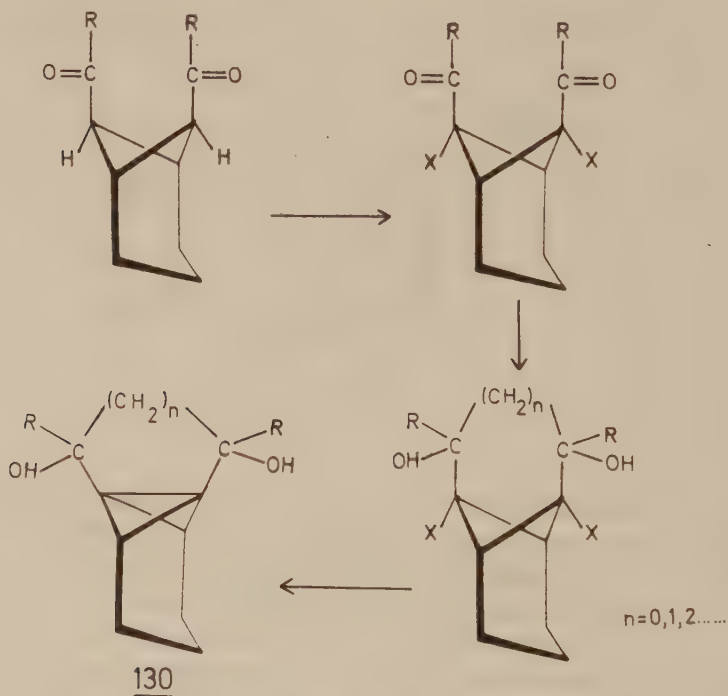
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man mit dem McMurry-Reagens die Zentralbindung von geeignet akzeptorsubstituierten Bicyclobutanen reduzieren kann. Der präparative Nutzen bleibt aber sehr beschränkt. Ich versuchte deshalb, andere Methoden zu finden, um von 1,7-disubstituierten Tricycloheptanen zu disubstituierten Norpinanen zu gelangen.

# IX. Versuche zur Öffnung der Zentralbindung von Tricycloheptanen

## 1. Vorbemerkungen

Disubstituierte Norpinane könnten nach Schema V Vorstufen zur Synthese von [n.1.1]Propellanen 130 sein.

Schema V:



Zur Realisierung dieser Reaktionssequenz wäre es von großer Bedeutung, wenn man die exo-anti-Norpinane eindeutig aus leicht zugänglichen Vorstufen darstellen könnte.

Mit Lithium in Ethylendiamin <sup>108)</sup> konnte Moore <sup>103)</sup> viele substituierte Bicyclobutane zu den entsprechenden

Cyclobutanen reduzieren. Die Übertragung dieser Reaktion auf die Diketone 58a und 58c war jedoch aufgrund des besonderen Reaktionsverhaltens dieser Diketone gegenüber Diaminen (Kap. V.2.) problematisch. Es mußte deswegen ein anderer Weg gefunden werden.

## 2. Reduktionen von 58 mit Aluminiumamalgam

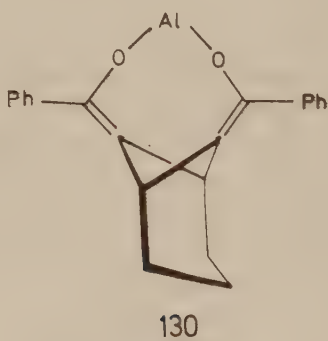
### 2.1. Allgemeines

Da die Bildung des Bisenolats 124 (Schema IV) aus dem Keton 58 durch niederwertiges Titan im Falle der McMurry-Reaktion zu den Norpinanderivaten 118-120 bzw. 125-127 führte, wollte ich noch weitere Reaktionen untersuchen, die unter Bildung von Radikalanionen bzw. Dianionen verlaufen. Hier boten sich vor allem die Pinakol-Synthesen an. Die Gomberg-Bachmann-Pinakol-Synthese <sup>109)</sup> nützt Magnesium und Magnesiumiodid, eine von Schreibmann vorgestellte Methode Aluminiumamalgam in Methylenchlorid oder THF als Lösungsmittel <sup>110)</sup>. Newman schließlich führte die Reaktion mit Aluminiumamalgam in einem siedendem Gemisch aus Benzol und Ethanol durch <sup>111)</sup>. Diese problemlose, wenn auch nicht auf alle Ketone anwendbare Methode erschien mir erfolversprechend.

### 2.2. Umsetzungen mit 58c

Das Aluminiumamalgam wurde aus Aluminium-Folie und Quecksilber(II)-chlorid erzeugt. Vorversuche zeigten, daß 58c in Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid nicht umlagerte. Die Reduktion von 58c lieferte in einer Ausbeute von 77% in hoher Stereospezifität das exo-anti-Norpinan 119. Der Anteil der beiden anderen Isomeren 118 und 120 lag unter 5%. Das mit Aluminium gebildete Dianion 123 <sup>112)</sup> mußte also wieder in der gewünschten Weise unter Spaltung der Zentralbindung weiterreagiert haben (vgl. Schema IV).

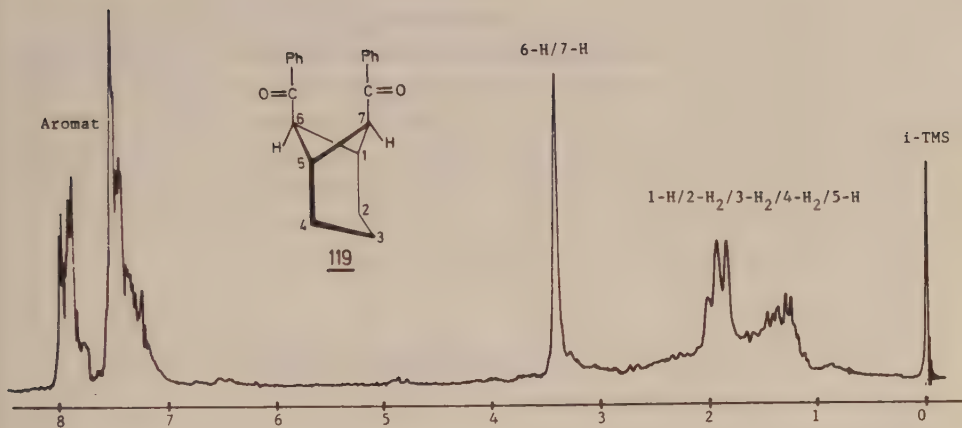
Die nahezu stereospezifische Bildung von 119 könnte man mit den komplexierenden Eigenschaften des Aluminiums erklären, die zur Ausbildung des Komplexes 130 Anlaß geben sollten, bei dem die exo-anti-Anordnung der Benzoylreste schon fixiert wäre. Die anschließende Protonierung des Bisenolats sollte dann nur noch von der Sechsringseite erfolgen und zu 119 führen. In Abb. 7 sind die Kernresonanzspektren von 119 wiedergegeben.



### 2.3. Umsetzungen mit 58a

Zu einem überraschenden Ergebnis führte die Umsetzung von 58a mit Aluminiumamalgam. Man reisolierte zu etwa 50% die Ausgangsverbindung. Auch die Verlängerung der Reaktionszeit bzw. der Einsatz eines großen Überschusses an Aluminiumamalgam führte zu keinem anderen Ergebnis. Als Hauptprodukt konnte das endo-syn-Norpinan 125 isoliert werden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lieferten die exo-ständigen Vierringprotonen ein Triplett bei  $\delta = 2.65$  mit  $J = 6.0$  Hz. Der Grund, daß hier in fast ähnlicher Stereospezifität wie bei 58c ein anderes Stereoisomer bevorzugt entstand, blieb unklar. Es

a)



b)

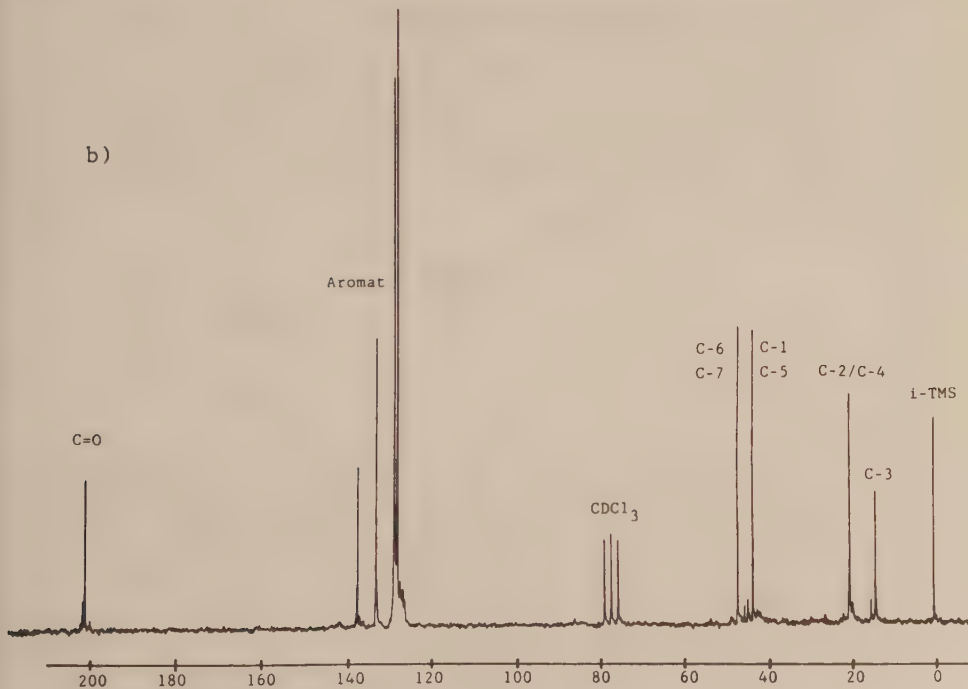


Abb. 7: Kernresonanzspektren von **119** in CDCl<sub>3</sub>

a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

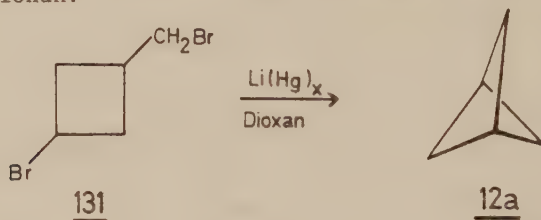
b) <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum

ist bekannt, daß Pinakolreaktionen mit Aluminiumamalgam bei Alkylketonen schlechter als bei Arylketonen ablaufen und zu einer Vielzahl von Nebenprodukten führen können <sup>110)</sup>. Im vorliegenden Fall muß man einen gegenüber der Reaktion von 58c modifizierten Mechanismus annehmen. Unter Umständen war hier neben den elektronischen Unterschieden der geringere Raumbedarf der Acetylgruppen für die unterschiedliche Stereochemie ausschlaggebend.

# X. Strategien und Vorstufen zur Synthese von [1.1.1]Propellanen

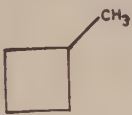
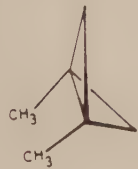
## 1. Thermodynamische Betrachtungen

Wiberg und Connor <sup>116)</sup> gelang in 6-8% Ausbeute die Synthese von Bicyclo[1.1.1]pentan 12a aus dem 3-Bromomethylcyclobutylbromid 131 mit Natrium oder Lithiumamalgam in Dioxan.



Es fällt auf, daß bei den meisten Systemen der Tab. 7, für die Ringschlußreaktionen an geeigneten Derivaten durchgeführt wurden, die Differenz der Spannungsenergien von gleicher Größenordnung ist. So beträgt z.B.  $\Delta S_E$  der Reaktion von 131 zu 12a etwa 39 kcal/mol. Der große Wert von  $\Delta S_E = 68.7$  kcal/mol für die Reaktion von Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivaten zum [2.1.1]Propellan 115 ließ voraussehen, daß 115 instabil sein wird, was auch experimentell bestätigt wurde <sup>101)</sup>. Die  $\Delta S_E$ -Werte für die Bildung von Bicyclo[1.1.0]butan und [1.1.1]Propellan 11 liegen mit ca. 35 kcal/mol im

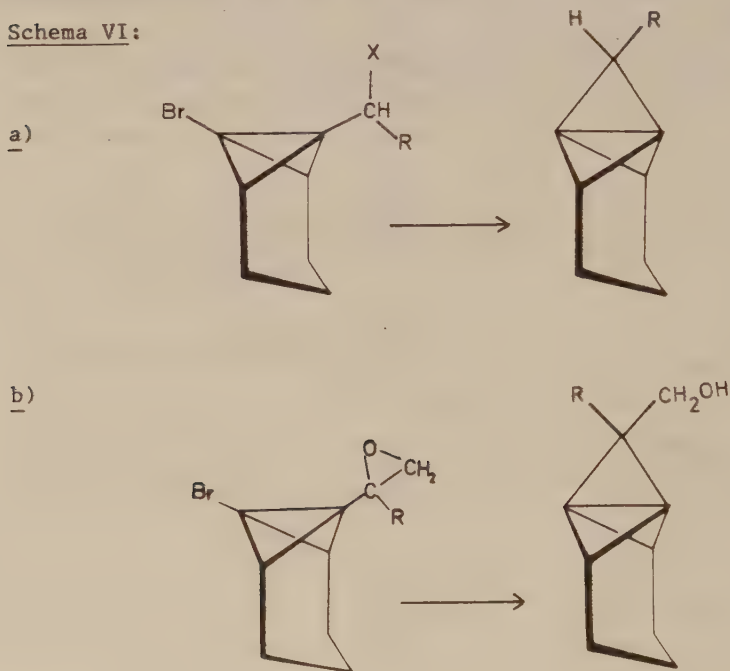
Tab. 7: Spannungsenergien ausgewählter alicyclischer Verbindungen (kcal/Mol)

| $S_E(I)$                                                                                               | $S_E(II)$                                                                                               | $\Delta S_E = S_E(II) - S_E(I)$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| <br>27.0 a)            | <br>66.6 d)            | 39.6                            |
| <br>66.6 d)            | <br>103 e)             | 36.4                            |
| <br>63.9 a)<br>66.5 b) | <br>103 e)             | 36-39                           |
| <br>27.0 b)           | <br>63.9 a)<br>66.5 b) | $\approx 38$                    |
| <br>34.4 f)          | <br>70 g)              | 35.6                            |
| <br>70 b)           | <br>106 e)           | 36                              |
| <br>37.3 b)         | <br>106 e)           | 68.7                            |

a) Lit. 18, b) Lit. 114, c) Lit. 2, d) Lit. 17, e) Lit. 13,  
f) Lit. 115, g) Lit. 13

Bereich der  $\Delta S_E$ -Werte der anderen Reaktionen. Die Reaktionssequenz in Schema VI sollte also vom Gesichtspunkt der Spannungsenergien aus durchführbar sein.

Schema VI:



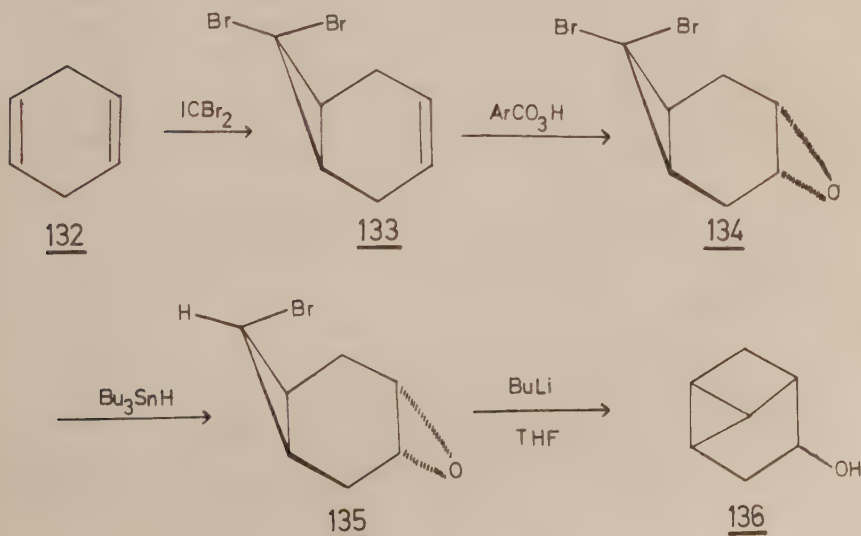
Der Substituent X im Ausgangsmaterial bei Gleichung a) sollte eine gute Abgangsgruppe sein, so daß der Ring-schluß zum [1.1.1]Propellan, z.B. nach Brom/Metall-Aus-tausch, im Sinne einer nukleophilen Substitution ablaufen könnte. Es boten sich demnach für X Halogene oder eine Sulfonat-Gruppe als Substituenten an. In Betracht zu ziehen war auch ein Epoxid, bei dem im Zuge der Bildung des carbocyclischen Rings (Schema VI, b) die Spannungs-energie des Oxiranrings von ca. 27 kcal/Mol frei würde.

## 2. Epoxide als Vorstufen

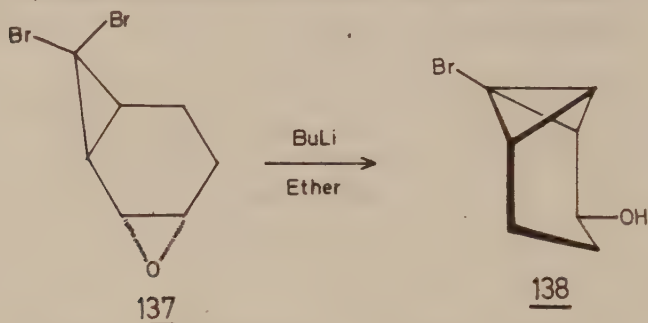
### 2.1. Allgemeines

Der Halogen/Lithium-Austausch ist, wie Parham und andere gezeigt haben <sup>116-119</sup>), bei tiefen Temperaturen in Anwesenheit von funktionellen Gruppen wie Carbonsäure, Ester, Amid, Cyan, Nitro oder Halogen möglich. Coates und Mitarbeiter konnten den Halogen-Metallaustausch in Gegenwart einer Epoxid-Gruppe durchführen <sup>25,120</sup>). Der anschließende nukleophile Angriff des anionischen Kohlenstoffs auf das Oxiran lieferte cyclische Alkohole. Schema VII zeigt ein Beispiel der von Coates erarbeiteten Methode <sup>25,121</sup>). Nach Dibromcarben-Addition an Cyclohexa-1,4-dien (132), Epoxidierung und Monoentbromierung mit Tri-n-butylzinnhydrid wurde das Epoxid 135 erhalten, das nach Brom-Lithium-Austausch mit BuLi bei 0°C in einer Ausbeute von 69% zum tricyclischen Alkohol 136 weiterreagierte.

Schema VII:

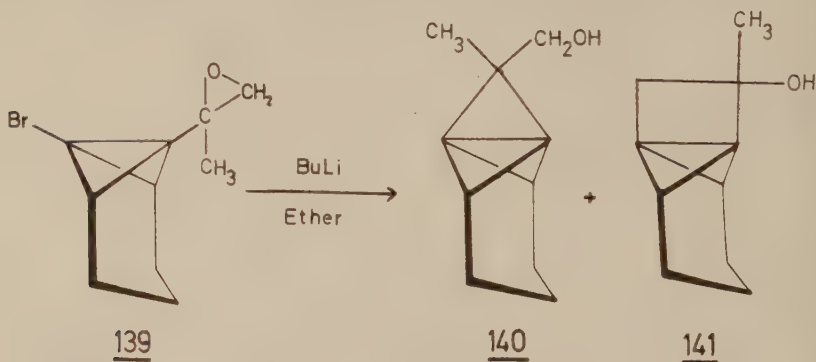


In jüngster Zeit gelang die Darstellung des Brom-tricycloheptanols 138 aus dem Dibromepoxid 137 <sup>122)</sup>:



Mit diesen Ergebnissen im Hintergrund konnte man auch bei der BuLi-Behandlung des Epoxids 139 eine Cyclisierung zu den Propellanen 140 oder 141 erwarten.

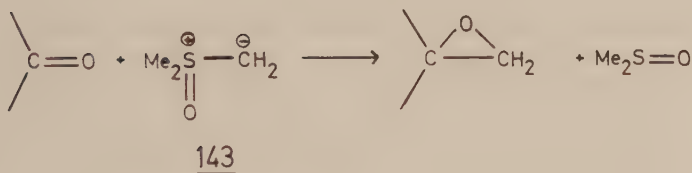
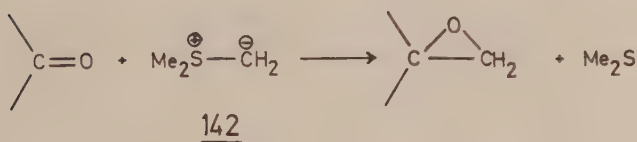
Nach den von Baldwin <sup>123)</sup> aufgestellten "Regeln für Ringschlußreaktionen" sollte die Bildung von 140, eines [1.1.1]Propellans, bevorzugt sein.



## 2.2. Darstellung von 139

Aldehyde und Ketone können mit Schwefelyliden in Epoxide übergeführt werden. Verwendung fanden vor allen Dingen Dimethylsulfoniummethylenid (142) <sup>124)</sup> oder Dimethyloxosulfoniummethylenid (143) <sup>125)</sup>, die aus Trimethylsulfonium-

halogeniden und Natriumhydrid oder BuLi in DMSO oder THF erhalten wurden. Schwefelylid 143 ist im Regelfall das Mittel der Wahl, weil es stabiler und damit leichter handhabbar als 142, aber nahezu gleich reaktiv ist <sup>86a)</sup>.



Nach der Umsetzung des Brom-acetyltricycloheptans 57b mit 143 konnte man aus dem Reaktionsrückstand, der kein Ausgangsmaterial mehr enthielt, geringe Mengen (5-10%) des Epoxids 139 destillieren. Eine Variation der Reaktionsbedingungen führte zu keinen besseren Ausbeuten. Eine Reinigung des rohen Epoxids 139 ohne Umlagerung oder Polymerisation war nicht möglich.

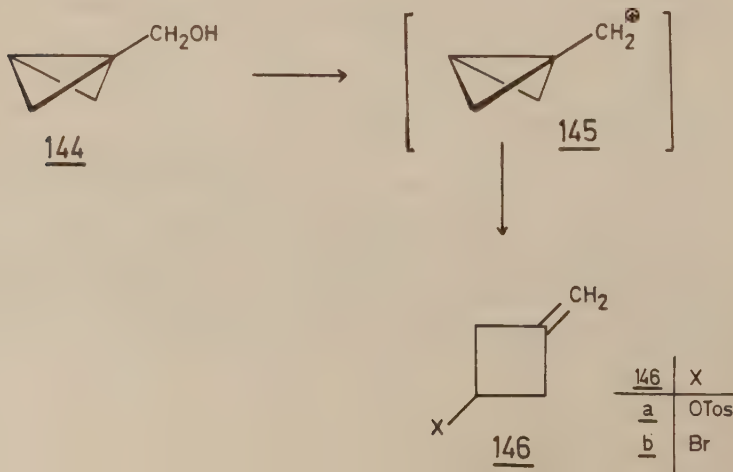
Das Massenspektrum des Rohdestillats zeigte deutlich die Massenpeaks  $m/e = 228/230$ , die wegen der Isotopenverteilung des Broms für 139 zu erwarten waren. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 139 liefern die Flankenprotonen ein Multiplett bei  $\delta = 3.58$ , die Methylen-Gruppe des Epoxids ein Singulett bei  $\delta = 2.70$  und die Methyl-Gruppe ein Singulett bei  $\delta = 2.20$ . Das Signal der sechs Protonen der Trimethylen-Brücke ist im Bereich von  $\delta = 1.20-1.80$  stark aufgespalten.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist nicht eindeutig zuzuordnen. Das Signal bei  $\delta = 52.54$  mit einer für die C-2-, C-6-Positionen von Tricycloheptanen vom Typ 13 typischen  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten von 160 Hz sollte den Flankenpositionen entsprechen <sup>39)</sup>, ein Singulett bei  $\delta = 61.88$  dem quartären C-Atom des Oxiranrings <sup>126)</sup>.

Da 139 nur in sehr schlechter Ausbeute synthetisiert werden konnte und sich als recht instabile Verbindung erwies, die die Reaktionsbedingungen ihrer Bildung kaum, die einer erfolgreichen Reinigung nicht mehr überstand, alternative Wege zu 139 oder vergleichbaren Epoxiden nicht erfolgversprechender erschienen, wurde dieser mögliche Zugang zu einem [1.1.1]Propellan nicht mehr weiter verfolgt.

### 3. Bicyclo [1.1.0] but-1-ylcarbinyl-p-tolylsulfonate

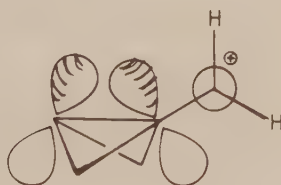
Bei Versuchen, aus Bicyclobut-1-ylmethanol 144 das entsprechende Tosylat darzustellen, isolierten Wiberg und Mitarbeiter <sup>34)</sup> ausschließlich 3-Methylencyclobutyl-tosylat 146a. Die Hydrolysegeschwindigkeit des vermutlich intermediär entstandenen (Bicyclobutyl)-methyltosylats mußte ausnehmend groß gewesen sein, wobei das 1-Bicyclobutyl-carbinyl-Kation 145 entstand, das nach Öffnung der Zentralbindung 146a ergab.



Von Greenberg <sup>127)</sup> stammen Berechnungen zur Stabilität und Struktur des Bicyclobutylcarbinyl-Kations 145. Danach ist die ekliptische Konformation 147 um ca. 31.8 kcal/mol stabiler als die bisektische Konformation 148. Der Grund dieser bedeutenden Stabilisierung ist die Wechselwirkung des leeren p-Orbitals der exocyclischen Methylen-Gruppe mit dem obersten besetzten Orbital (HOMO) des Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüsts. Dieses Orbital ist zwischen C-1 und C-3 des Bicyclo[1.1.0]butans lokalisiert und basiert auf der Wechselwirkung jeweils nahezu reiner 2p-Kohlenstofforbitale. Die Orbitalachsen dieser 2p-Orbitale schließen jedoch, im Gegensatz zum Ethylen, wo sie parallel zueinander stehen, einen Winkel von  $118.4^\circ$  ein <sup>128)</sup>; d.h. es handelt sich um eine "bent bond", die um  $30.8^\circ$  aus der Kernverbindungsachse gebogen ist. Wie aus 147 ersichtlich ist, sind die geometrischen Voraussetzungen für eine günstige Wechselwirkung von HOMO-Bicyclobutan und leerem p-Orbital am kationischen Zentrum ideal erfüllt. Die rasche Ringöffnung von 147 zum 3-Methylencyclobutyl-Kation wird so leicht verständlich.



147



148

Mit diesen Ergebnissen schien die Darstellung der Tosylate der Bicyclobutylcarbinole 39a und 39b sehr problematisch. Die Einführung eines Elektronenakzeptors (in unserem Falle von Brom) am zweiten Brückenkopf sollte jedoch eine Destabilisierung des Bicyclobutylcarbinyl-Kations bewirken, da auch dieser Akzeptor mit dem HOMO des Bicyclobutans wechselwirken kann. Damit könnte eine Verminderung der Ionisierungsgeschwindigkeit dieser Tosylate einhergehen und deren Isolierung ermöglichen.

Diese optimistische Schlußfolgerung konnte im Experiment nicht bestätigt werden. Es gelang mit keiner der gebräuchlichen Methoden <sup>129)</sup> die Tosylate von 39a oder 39b darzustellen.

#### 4. Synthese der 7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl-carbinylchloride 152 und 153

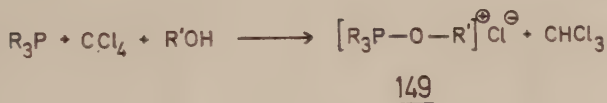
Die große Stabilisierung - und die damit verbundene große Tendenz zur Öffnung der Zentralbindung - der Bicyclobutylcarbinyl-Kationen ließ große Schwierigkeiten bei den Versuchen erwarten, die zum Ziel hatten, die Hydroxyl-Gruppe von Bicyclobutyl-Carbinolen durch eine bessere Abgangsgruppe, insbesondere durch Chlorid zu ersetzen.

Wiberg und Mitarbeitern gelang es nicht, den Alkohol 144 mit Triphenylphosphit und Benzylbromid in das Bromid zu überführen. Statt dessen isolierten sie zu 16% das 3-Methylencyclobutylbromid 146b, das vermutlich über Ionisierung der phosphorhaltigen Zwischenstufe zum 3-Methylencyclobutyl-Kation und anschließende Anlagerung des Bromids an das ionische Zentrum entstand <sup>34)</sup>.

Eine unter milden Bedingungen ablaufendes Verfahren zur Überführung von Alkoholen in Alkylchloride mit Triphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff wurde von Appel

entwickelt <sup>130)</sup>. In Schema VIII ist etwas vereinfacht der allgemein anerkannte Mechanismus dieser Reaktion wiedergegeben.

Schema VIII:

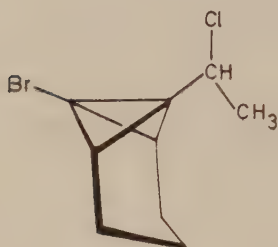


Das Phosphoniumchlorid 149 mit R = Ph und R' = Alkyl zerfällt in einer raschen Arbusow-Umlagerung <sup>131)</sup> zu Phosphinoxid 150 und dem Alkylchlorid 151. Mit dieser schonenden Methode war auch an sehr empfindlichen Verbindungen die Umwandlung von Alkoholen in die entsprechenden Chlor-Derivate möglich <sup>130)</sup>.

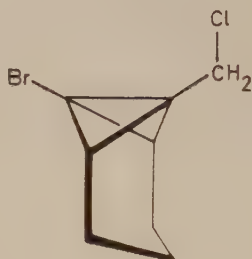
Die Appel-Reaktion ließ sich auch erfolgreich auf die Synthese der Dihalogenide 152 und 153 anwenden. Die Ausbeuten lagen zwischen 40-90%; sie waren schwer zu reproduzieren. Bei jenen Versuchen, bei denen die Ausbeute besonders niedrig war, wurde 152 bzw. 153 von olefinischen Nebenprodukten begleitet, deren Konstitution unbekannt geblieben ist. 153 war weitaus stabiler als 152 und wurde in höheren Ausbeuten erhalten. Beide Halogenide sind bei tiefen Temperaturen einige Zeit haltbar, bei Raumtemperatur zersetzte sich vor allem 152 innerhalb weniger Stunden.

Es zeigte sich, daß für das Gelingen der Chlorierungsreaktion von 39a und b der andere Brückenkopf Brom als Akzep-

torsubstituent tragen mußte. Weder 31a noch 31b konnten in die entsprechenden Chloride übergeführt werden.



152



153

XI. Darstellung von Tetracyclo[5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan, einem neuen [1.1.1]Propellan

1. Metallreduktionen

Nachdem 152 und 153 als Vorstufen für die Synthese der [1.1.1]Propellane 14 bzw. 154 zugänglich geworden waren, mußten die folgenden Ringschlußreaktionen auf diese Dihalogenverbindungen zugeschnitten sein. Als eine Möglichkeit bot sich der reduktive Ringschluß mit Metallen an.



14



154

Nach Zugabe der Dibromverbindung 10 zu einer "erhitzten" Suspension von Natrium in Triglyme konnten Gassman und Mitarbeiter in einer Trockeneis/Aceton gekühlten Vorlage das [3.1.1]Propellan 9 auffangen und spektroskopisch eindeutig nachweisen <sup>14)</sup>.

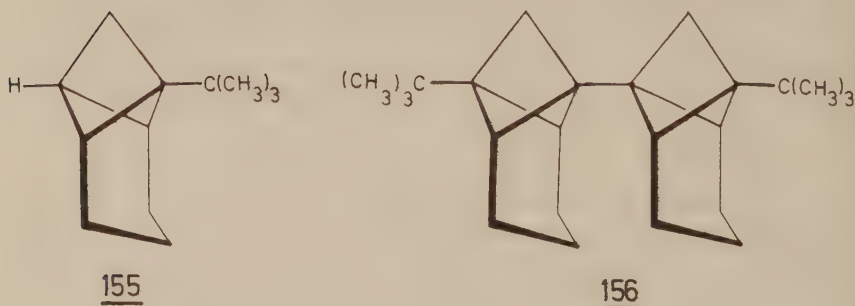
In etwas abgewandelter Form versuchte ich diesen Versuch auf 152 und 153 zu übertragen. Die Reaktion wurde bei 15 Torr (Wasserstrahlvakuum) im Temperaturbereich von 75<sup>0</sup>-125<sup>0</sup>C durchgeführt. Ein nach Zutropfen von 152 zu der Natrium-Suspension entstandenes [1.1.1]Propellan sollte in einer Trockeneis/Aceton gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Bei keinem der mit 152 durchgeführten Versuche ließen sich in der Vorlage irgendwelche Hinweise für das [1.1.1]Propellan 154 finden. Sehr geringe Anteile an Triglyme konnten <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch neben einer unbekannten Substanz, die aber vermutlich ein Produkt der Etherspaltung des Triglyme ist, nachgewiesen werden. Das Ausgangsmaterial war in den Experimenten völlig verbraucht. Da bei 152 als mögliche Nebenreaktion Chlorwasserstoff-Eliminierung zum 1-Vinyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan nicht auszuschließen war, wurde die Reduktion auch mit 153 durchgeführt. Das Ergebnis war vergleichbar: Es gab keine Hinweise für 14.

Die drastischen Bedingungen der Natrium-Reduktion in Triglyme wurden durch Einsatz einer Natrium-Kalium-Legierung gemildert <sup>132,133)</sup>. Die Reduktion von 152 bzw. 153 bei Raumtemperatur oder in siedendem Ether lieferte jedoch keine Hinweise für ein [1.1.1]Propellan. Das Ausgangsmaterial war verbraucht.

## 2. Umsetzungen von 153 mit tert-Butyllithium

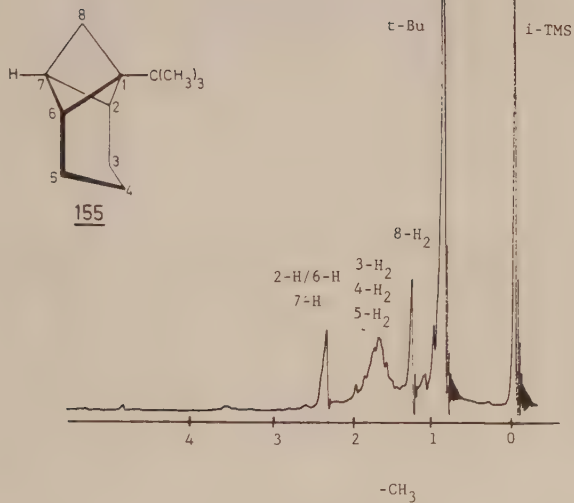
### 2.1. Nachweis von 155

Nach einer Vielzahl von Fehlversuchen, bei denen Reaktionsbedingungen, Stöchiometrie und Lösungsmittelgemische variiert wurden, konnte nach der Umsetzung von 153 mit 2.2 Äquivalenten tert-Butyllithium (t-BuLi) in einem 3:2-Gemisch aus Pentan und Ether bei  $-35^{\circ}\text{C}$  und anschließender wäßriger Aufarbeitung in einer Ausbeute von 35% eine Verbindung isoliert werden, der die Konstitution 155 zuzuordnen war. Abb. 8 zeigt die Kernresonanzspektren von 155. Man erkennt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deutlich das Singulett der t-Butyl-Gruppe bei  $\delta = 0.85$  und das 2-Protonen-Singulett der 8-ständigen Wasserstoffatome bei  $\delta = 1.25$ .



Nach der Reaktion von 1,4-Diodobicyclo[2.1.1]hexan (157) mit t-BuLi wiesen Wiberg und Mitarbeiter <sup>101)</sup> neben einer Vielzahl von Verbindungen auch 158 nach, das durch Addition von t-BuLi an das [2.1.1]Propellan 115 entstanden sein könnte. Der Mechanismus dieser formal nukleophilen Addition ist allerdings unklar.

a)



b)

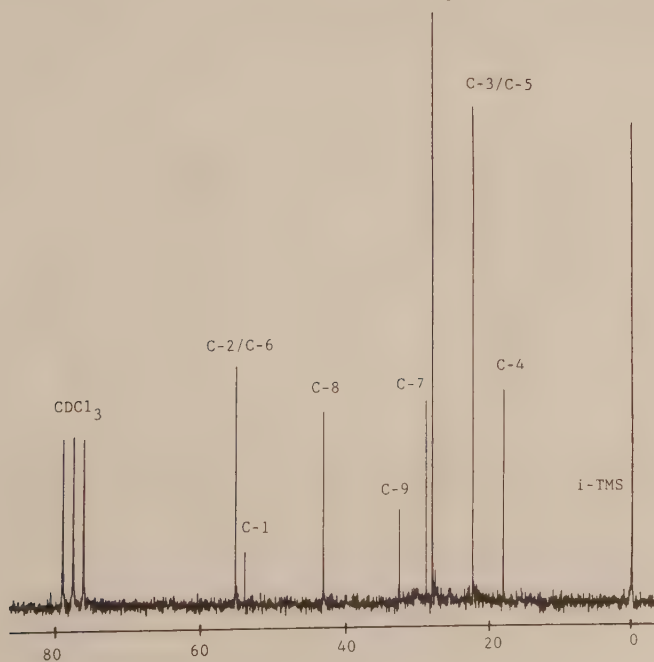
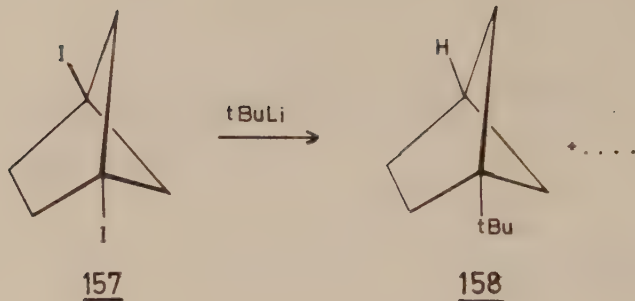


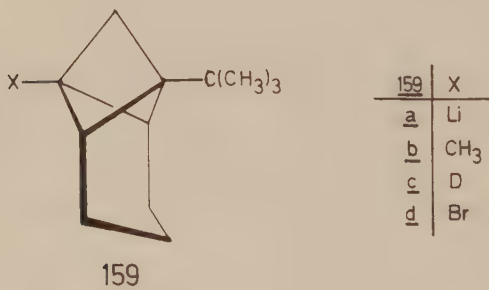
Abb. 8: Kernresonanzspektren von **155** in  $\text{CDCl}_3$

a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum



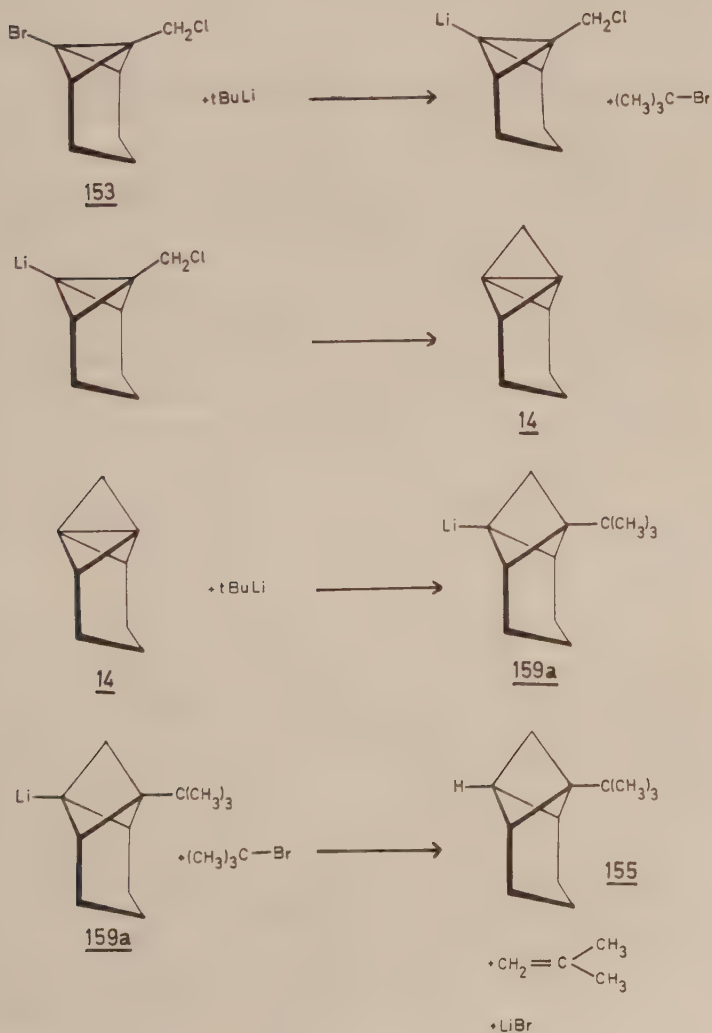
Die Konstitution von 155 zwingt zur Annahme, daß das [1.1.1]Propellan 14 als Zwischenstufe durchlaufen wird. 14 ist offensichtlich nicht stabil gegenüber t-BuLi, das im Überschuß eingesetzt wurde; die Base addiert sich anscheinend an die zentrale C-C-Bindung von 14 unter Bildung von 159a, dessen Hydrolyse zu 155 führt. Im Destillationsrückstand von 155 fand sich Material, dessen  $^1\text{H}$ -NMR- und Massenspektrum auf 156 deuten. Dieses Produkt könnte durch Oxidation von 159a entstanden sein.



In zwei weiteren Versuchen sollte nach Reaktion von jeweils 2.2 Äquivalenten t-BuLi mit 153 bei  $-35^\circ\text{C}$  durch Zugabe von Methyljodid bzw. Deuteriumoxid das Zwischenprodukt 159a nachgewiesen werden. Überraschend entstand hierbei aber weder 159b noch 159c. In beiden Experimenten isolierte man 155. Wenn aber 159a als Zwischenstufe durchlaufen wurde, so mußte es durch Protonenquellen im Reaktionsmedium rasch zer-

stört werden. Als solche Protonenquelle kommt zuallererst tert-Butylbromid in Betracht. In Schema IX ist ein realistischer Mechanismus für die Bildung von 155 angegeben.

Schema IX:



Wenn dieses Schema die Wirklichkeit richtig wiedergibt, dann sollte t-BuLi rascher mit 14 als mit t-Butylbromid reagieren. Schema IX enthält auch die Deutung für die Bildung von 156: 159a und t-Butylbromid könnten im Gleichgewicht auch zu 159d und t-BuLi führen. "Cross-coupling" von 159a und 159d liefert dann, vermutlich über SET-Reaktion <sup>134</sup>), das Kupplungsdimere 156.

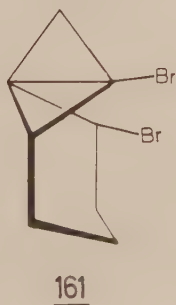
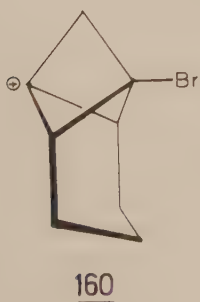
## 2.2. Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Versuch zum Nachweis von 14

In einem Tieftemperatur-NMR-Experiment sollte untersucht werden, ob 14 als Zwischenprodukt nachzuweisen war, bevor es zu 155 weiterreagierte. Da nur [d<sub>12</sub>]-Cyclohexan und [d<sub>10</sub>]-Ether als Lösungsmittel zur Verfügung standen, mußte erst gezeigt werden, daß die Darstellung von 155 in Cyclohexan und Ether in brauchbaren Ausbeuten verlief. Das war in der Tat der Fall. Auch bei deutlicher Reduzierung der Lösungsmittelmenge, die im <sup>1</sup>H-NMR-Versuch notwendigerweise möglichst klein (d.h. die Konzentration der beteiligten Verbindungen möglichst hoch) zu halten war, wurde 155 als Hauptprodukt gebildet. Erwartungsgemäß war hier die Ausbeute geringer, mögliche Nebenprodukte, wie etwa 156, traten stärker in Erscheinung.

In einem typischen Versuch wurden 153, [d<sub>12</sub>]-Cyclohexan, [d<sub>10</sub>]-Ether und t-BuLi in einem NMR-Röhrchen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs zusammengegeben. Anschließend wurde das Röhrchen abgeschmolzen und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei -35°C aufgenommen. Man beobachtete sofort das Auftreten eines Multipletts bei  $\delta = 2.80$  und eines Singuletts bei  $\delta = 1.55$ . Die Signale nahmen auch nach 15 min bzw. nach Erwärmen auf -10°C nicht mehr zu. Anhand des bekannten Spektrums von 155 konnte man auch geringe Anteile dieser Verbindung identifizieren.

Bei Zugabe von elementarem Brom verschwanden die Signale bei  $\delta = 2.80$  und  $\delta = 1.55$  vollständig, die von 155 blieben zurück. Das Massenspektrum dieser vom Lösungsmittel befreiten Probe zeigte einen Massenpeak bei  $m/e = 422$ , dessen Signalmuster der Isotopenverteilung einer Tetrabromverbindung  $C_8H_{10}Br_4$  entsprach. Das Fragmentierungsmuster zeigte die sukzessive Abspaltung von vier Bromatomen. Diese beobachtete Masse spricht für das Vorliegen eines Addukts von zwei Brommolekülen an das gesuchte Propellan 14.

Der Angriff von Brom an 14 sollte unter Spaltung einer Seitenbindung, nicht der Zentralbindung erfolgen, da in diesem Fall das ungünstige Kation 160 entstehen würde, dessen ionischem Zentrum (C-7) eine pyramidale Konfiguration zukäme. Diese geometrische Anordnung ist aber energetisch ungünstig (70,135). An das entstehende Bicyclobutan, z.B. 161, könnte sich wieder Brom addieren und zu einer Tetrabromverbindung unbekannter Struktur führen. Diese Beobachtungen erhärten die Vermutungen, daß die neuen Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum wirklich dem [1.1.1]Propellan 14 zuzuordnen waren.



Da bei den NMR-Versuchen vor allem das Einhalten der gewählten Stöchiometrie problematisch war, konnte nicht ausgeschlossen werden, daß durch Hydrolyse oder Luftzutritt Anteile von  $t$ -BuLi verbraucht wurden und somit ein nicht

quantifizierbarer Unterschuß eingesetzt wurde. Auffallend war der nur sehr geringe Anteil an 155. Die Folgereaktion von 14 zu 155 mußte also von der Menge des zugesetzten t-BuLi abhängen. Ein weiteres Ergebnis dieses Tieftemperaturversuchs war, daß Halogen/Metall-Austausch und die Folgereaktion zum Propellan 14 bei  $-35^{\circ}\text{C}$  sehr schnell und nahezu gleichzeitig erfolgt sein mußten. Dieser Aspekt wird in einem späteren Kapitel noch einmal aufgegriffen.

### 2.3. Darstellung von 14

Nach dem Tieftemperatur-Versuch lag es nun nahe zu untersuchen, ob bei der Reaktion des Dihalogenids 153 mit nur einem Äquivalent t-BuLi die Isolierung von 14 ermöglicht würde.

Bei Einsatz von 1.3 Äquivalenten t-BuLi mit 153 konnte man schließlich bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Darstellung von 155 in einer Rohausbeute von 30% das [1.1.1]Propellan 14 isolieren. Eine Reinigung gelang durch präparative Gaschromatographie.

### 3. Reaktion von 153 mit BuLi

Um die Addition von t-BuLi an das Propellan 14 zu unterdrücken, wurde die Darstellung von 14 mit 1.1 Äquivalenten BuLi, das schwächere nukleophile Eigenschaften hat, unter ansonsten gleichen Bedingungen durchgeführt. Auf diesem Wege wurde 14 in Ausbeuten von 45-60% erhalten. Die Abtrennung von 14 durch fraktionierende Destillation gelang nicht; der größte Teil von 14 polymerisierte bei diesen Versuchen. Das n-Butylbromid konnte im Vakuum entfernt werden und 14 mit Hilfe eines "Schleppers" (z.B. Deuterobenzol, Ether) im Ölpumpenvakuum übergezogen werden. Die so erhaltene Lösung bestand dann nahezu ausschließlich aus 14 im jeweiligen

Lösungsmittel. Eine weitere Reinigung konnte wieder, aber aufgrund der Sauerstoffempfindlichkeit von 14 verlustreich, durch präparative Gaschromatographie erfolgen.

Auch bei großem Überschuß an BuLi führte die Umsetzung von 153 mit dieser Base niemals zu einem Addukt des BuLi an 14.

Auf einen, für die leichte Zugänglichkeit von 14 bedeutsamen präparativen Aspekt sei an dieser Stelle kurz hingewiesen: Bei der Darstellung von 153 fielen in wechselnden Anteilen Nebenprodukte an, die nur schwer und aufwendig abzutrennen waren. Führte man mit diesen Gemischen die Reaktion mit BuLi durch, so entstand wieder in brauchbaren Ausbeuten das [1.1.1]Propellan 14, das in der oben beschriebenen Weise von den Nebenprodukten abzutrennen war, die offensichtlich nicht reagiert hatten und einen höheren Siedepunkt besaßen.

In jüngster Zeit konnte 14 auch aus Methyllithium und 153 hergestellt werden <sup>136)</sup>. Da der Halogen-Metallaustausch eine Gleichgewichtsreaktion ist <sup>137)</sup>, sollte das Gleichgewicht mit Methyllithium als Base weit auf der Seite des Ausgangsmaterials liegen. Die Folgereaktion zum Propellan 14 war jedoch bei der gewählten Temperatur ( $-35^{\circ}\text{C}$  bis  $-30^{\circ}\text{C}$ ) so schnell, daß dieses Gleichgewicht signifikant zur Produktseite verschoben wurde. Die Ausbeuten waren durchaus vergleichbar mit denen der Umsetzung von 153 mit BuLi.

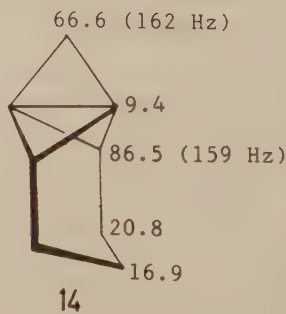
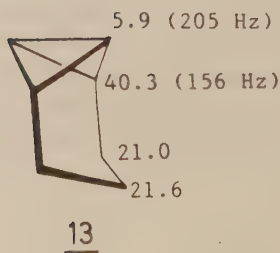
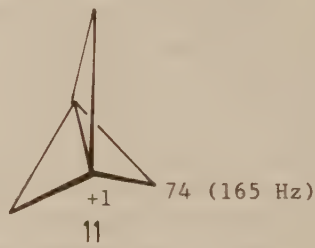
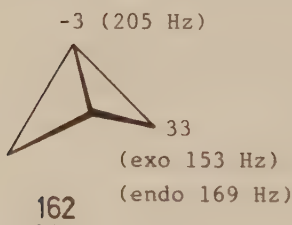
Zusammenfassend ist zu bemerken, daß hiermit ein unerwartet leichter und effektiver Zugang zum [1.1.1]Propellan 14 erschlossen war <sup>138)</sup>, der alle Voraussetzungen dafür aufwies, auch auf analoge Bicyclo[1.1.0]butane übertragbar zu sein.

## XII. Chemische und spektroskopische Eigenschaften von 14

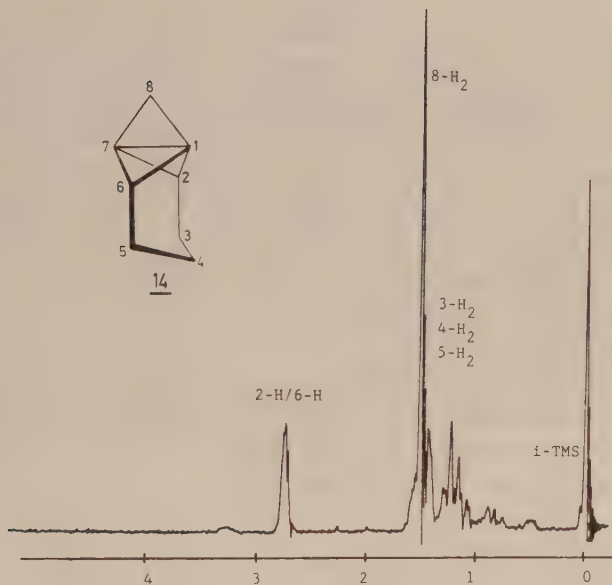
### 1. Kernresonanzspektren

Abb. 9 zeigt die Kernresonanzspektren von 14. Man erkennt deutlich das Singulett für 8-H<sub>2</sub> bei  $\delta = 1.55$ , das aus einem 2-Protonen-Multipllett herauswächst, und das schmale Multipllett bei  $\delta = 2.75$  der Flankenprotonen 2-H und 6-H. Bemerkenswert ist die Aufspaltung der 6 Protonen der Trimethylenbrücke (3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub> und 5-H<sub>2</sub>) über den Bereich von ca. 0.60 ppm, was auf ein kompliziertes Spinsystem (u.U. AA', BB', CC') hinweist. Die besonderen Bindungsverhältnisse im [1.1.1]Propellan 14 müssen 3-H<sub>2</sub> und 5-H<sub>2</sub> deutlich verschieden von 4-H<sub>2</sub> werden lassen. Das könnte ein Anzeichen einer Anisotropie in 14 sein, die hier höher ist als im Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (13), so daß 3-H<sub>2</sub> und 5-H<sub>2</sub> im Hochfeldkegel der Elektronendichteverteilung der Zentralbindung zu liegen kämen.

Schema X: <sup>13</sup>C-NMR-Daten von Bicyclobutanen und [1.1.1]-Propellanen <sup>16,39</sup>) ( $\delta$ -Werte, CDCl<sub>3</sub>, 14: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)



a)



b)

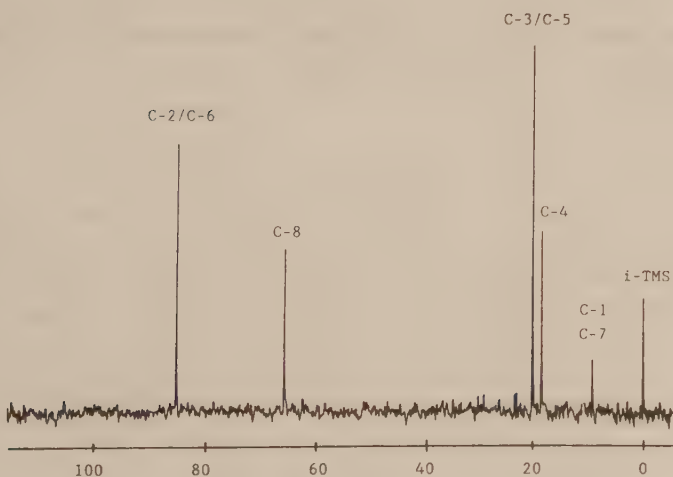


Abb. 9: Kernresonanzspektren von **14** in  $\text{C}_6\text{D}_6$

a)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

b)  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum

In Schema X sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Bicyclobutane 162 und 13 denen der [1.1.1]Propellane 11 und 14 gegenübergestellt. Man erkennt, daß die strukturellen Veränderungen einen ungewöhnlich großen Effekt auf die chemischen Verschiebungen ausüben. Die Signale der Methylenbrücken bei 11 liegen um 41 ppm bei tieferem Feld als die von 162, bei 13 und 14 beträgt der Unterschied für C-2 und C-6 46 ppm. Die  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten für C-2, C-6 von 159 Hz und C-8 von 162 Hz zeigen die erwartete Zwischenstellung von 14 gegenüber 11 und 13.

Das Brückenkopf-C-Atom in 11 liefert ein um 4 ppm tieferliegendes Signal als jenes für C-1 in 162. Der Unterschied der chemischen Verschiebung von C-1 mit 3.5 ppm bei 13 und 14 ist in etwa vergleichbar.

## 2. Massenspektrum von 14

In Abb. 10 ist das Massenspektrum von 14 wiedergegeben, auf dessen deutliches Fragmentierungsmuster nicht näher eingegangen werden soll ( $\text{M}^+$  von 14 = 106).

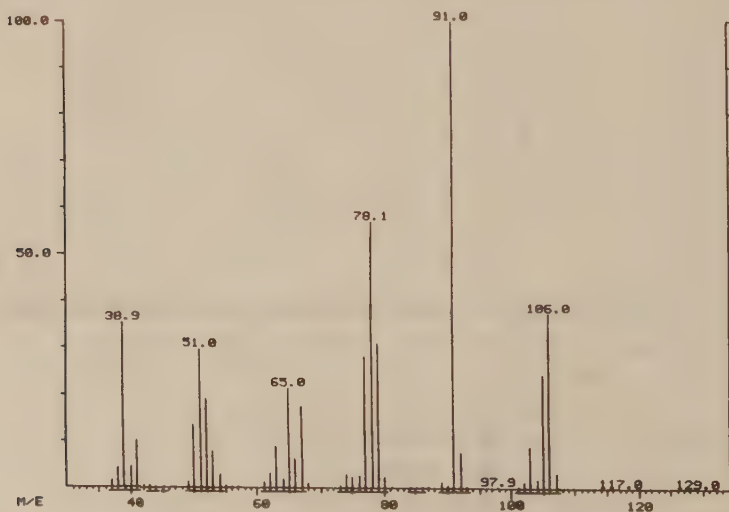
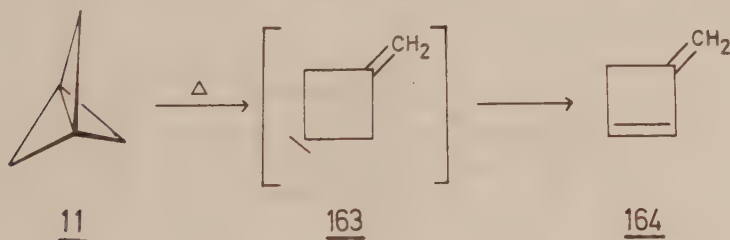


Abb. 10: Massenspektrum von 14

### 3. Thermische Stabilität von 14

Die thermodynamischen Betrachtungen von Wiberg <sup>16,113)</sup> ergaben für 11 eine unerwartet hohe Stabilität im Gegensatz etwa zum [2.1.1]Propellan 115 oder [3.1.1]Propellan 9. Die Thermolyse von 11 sollte demnach eine hohe Aktivierungsenergie haben. Das Experiment bestätigte diese Annahmen <sup>139)</sup>. 11 lagerte in der Gasphase mit einer ungefähren Halbwertszeit von 5 min erst bei 114°C ausschließlich in das 3-Methylen-cyclobuten 164 um. Wahrscheinlich entstand 164 durch Spaltung der Zentral- und einer Seitenbindung zum 3-Methylen-cyclobutyliden 163 (Retrocarbenspaltung) und anschließender Wasserstoff-Wanderung.



Eine Gasphasenthermolyse von 14 konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Die überraschend große Stabilität von 14 wurde jedoch nachgewiesen. Selbst nach 45 min bei 105°C in Hexadeuterobenzol im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen konnte keine Isomerisierung beobachtet werden. Eine kurzfristige Erhöhung der Temperatur auf 115°C zeigte ebenfalls ausschließlich unverändertes 14.

#### 4. Infrarotspektren

Die Analyse der Infrarotspektren von Kleinringpropellanten fand in letzter Zeit große Beachtung. Den Spektren ist eine besonders starke Bande im Bereich von  $600\text{ cm}^{-1}$  gemeinsam <sup>7)</sup>. Diese Schwingung entspricht einer antisymmetrischen C-C-Streckschwingung, die als gleichförmige Pendelschwingung aufgefaßt werden kann, bei der die beiden Brückenkopfkohlenstoffatome gleichzeitig relativ zur Fläche der drei peripheren C-Atome auf und ab schwingen, während sich die Wasserstoffatome in die entgegengesetzte Richtung bewegen. Diese Vibrationschwingung führt zur Ausbildung eines großen Dipols in der in Abb. 11 angedeuteten Richtung, was die hohe IR-Intensität dieser Bande bewirkt <sup>140)</sup>.

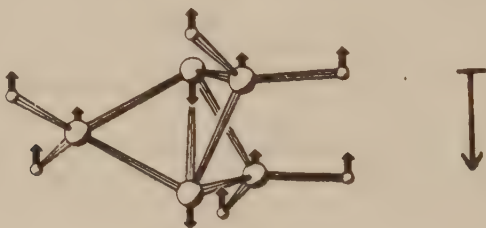


Abb. 11: "Propellanschwingung" nach Lit. 140).

In einer neuen, sehr ausführlichen Arbeit nutzten Wiberg, Newton und Mitarbeiter die Infrarot- und Ramanspektren von 11 und dem hexadeuterierten Derivat, um durch eine vollständige Analyse Aussagen über die Struktur treffen zu können. Sie bestimmten <sup>139)</sup> die Länge der Zentralbindung zu  $1.60 \pm 0.002\text{ \AA}$  (etwa  $0.09\text{ \AA}$  länger als im Cyclopropan). Der Brückenkopf-Metylen-C-C-Abstand betrug  $1.522 \pm 0.002\text{ \AA}$ . Die durch Mikrowellenspektroskopie erhaltenen Werte waren  $1.596 \pm 0.005\text{ \AA}$  bzw.  $1.525 \pm 0.002\text{ \AA}$  <sup>141)</sup>. Diese Werte stimmen

in der Tendenz mit den schon vorher durch SCF-ab-initio-Rechnungen gewonnenen Ergebnissen überein <sup>113)</sup>. Man erkennt die im Vergleich zum Cyclopropan deutliche Verlängerung der Zentralbindung, die Seitenbindungen bleiben im normalen Maß.

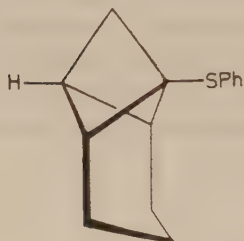
Das Infrarotspektrum von 14, das im Differenzverfahren in Pentanlösung aufgenommen wurde, zeigte sehr deutlich als intensivste Bande die "Propellanschwingung" bei  $595\text{ cm}^{-1}$ . Eine andere, weniger intensive, für das [1.1.1]-Propellan ebenfalls typische Bande lag bei  $1060\text{ cm}^{-1}$ . Bei 14 tritt eine etwa gleich intensive Schwingung bei  $1115\text{ cm}^{-1}$  hinzu, die mit der gegenüber 11 veränderten Struktur von 14 zu erklären ist.

#### 5. Reaktion von 14 mit Thiophenol

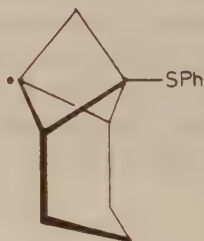
Die leichte Zugänglichkeit von 14 läßt eine intensive Untersuchung der chemischen Eigenschaften von 14 zu, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aber nicht mehr durchgeführt werden konnte. Wie zu erwarten war <sup>16)</sup>, führte die Reaktion von 14 mit Essigsäure zu Material, bei dem das C-C-Gerüst stark verändert war. Das Massenspektrum zeigte mit  $m/e = 166$  den Massenpeak eines formalen 1:1-Addukts von Essigsäure an 14, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist. Auch der Zusatz von Silbertetrafluoroborat zu 14 führte zu einer spontanen Umlagerung in mehrere Verbindungen unbekannter Konstitution.

Dagegen wurde die Reaktion von 14 mit Thiophenol unter radikalischen Bedingungen genauer untersucht. Additionsreaktionen von Thiophenol an Bicyclo[1.1.0]butane wurden u.a. in Arbeiten von Szeimies und Mitarbeitern <sup>142)</sup> beschrieben.

Die Addition von Thiophenol an 14 führte fast quantitativ zu 165. Vermutlich vollzieht sich diese Reaktion über eine Radikalkette, bei der das Phenylthiyl-Radikal die zentrale C-C-Bindung von 14 attackiert und 165a liefert, das aus dem Thiophenol den am Schwefel anhaftenden Wasserstoff abspaltet.



165



165a

Leichter, d.h. ohne 14 vorher isolieren zu müssen, gelangte man zu 165, wenn nach wäßrigem Aufarbeiten eines typischen Ansatzes für 14 Thiophenol zur organischen Phase gegeben wurde. Man konnte dann durch Destillation im Hochvakuum das Thiophenoladdukt 165 in Ausbeuten von 55% (bezogen auf 153) erhalten.

Die Kernresonanzspektren von 165 zeigen die erwartete Ähnlichkeit mit denen von 155. Das Singulett für 7-H liegt bei  $\delta = 2.58$ , das schmale Multiplett für 2-H und 6-H bei  $\delta = 2.42$ . Sehr deutlich ist auch das Singulett der Methylenbrücke bei  $\delta = 1.63$  zu erkennen, das aus dem Multiplett der "Bügelprotonen" wächst. Abb. 12 zeigt zur Ergänzung das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 165.

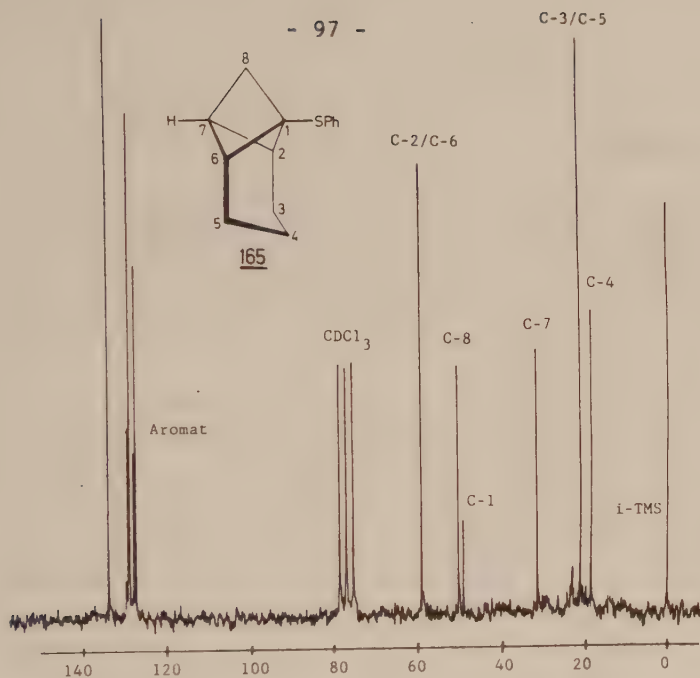


Abb. 12:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 165 in  $\text{CDCl}_3$

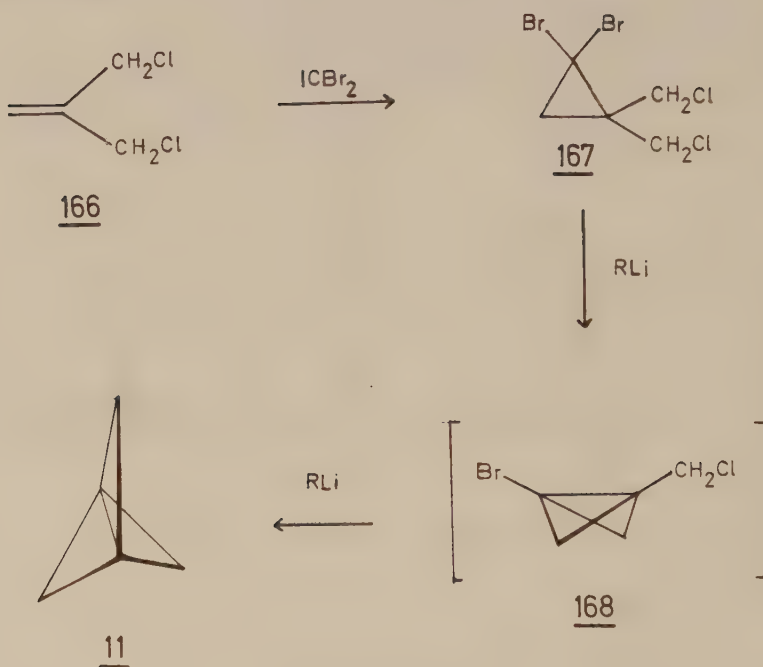
### XIII. Ein neuer Weg zum [1.1.1]Propellan 11

#### 1. Allgemeines

Vor kurzer Zeit haben Skattebøl, Baird und Mitarbeiter <sup>143)</sup> gezeigt, daß die Reaktion von 1,1-Dibromo-2-(chloromethyl)cyclopropanen mit Methyllithium zu 1-Bromobicyclo[1.1.0]butanen führt. Düker und Szeimies konnten mit dieser Methode eine Vielzahl neuer Bicyclobutane synthetisieren <sup>144)</sup>.

Diese Ergebnisse, kombiniert mit der leicht durchführbaren Ringschlußreaktion von 153 zum Propellan 14, führte mich zur Überlegung, ob nicht eine mehrstufige, im Eintopfverfahren durchführbare Synthese für 11 gemäß Schema X möglich wäre.

Schema X:



Das Cyclopropan 167 wurde durch Dibromcarbenaddition unter Phasentransferkatalyse <sup>145)</sup> aus dem Propen 166, Natronlauge und Bromoform in einer Ausbeute von 45% erhalten. In einer Folgereaktion mit BuLi sollte das Bicyclobutan 168 entstehen, das mit weiterem BuLi sofort zum [1.1.1]Propellan 11 weiterreagiert.

## 2. Umsetzung von 167 mit t-BuLi

Für die ersten Versuche wurde t-BuLi als metallorganische Base gewählt. Hintergedanke dieser Wahl war, daß in diesem Fall, wie bei 14, das eventuell entstehende Propellan 11 sofort mit t-BuLi zum Addukt 169 weiterreagieren und somit leichter zu identifizieren sein sollte.

Nach der Umsetzung von 167 mit 4.4 Äquivalenten t-BuLi bei  $-50^{\circ}\text{C}$  in Pentan/Ether (3:2) und der anschließenden wäßrigen Aufarbeitung konnte aus dem Rohprodukt im Hochvakuum eine Substanz destilliert werden, die in der Trockeneis/Aceton gekühlten Vorlage kristallisierte und bei Raumtemperatur langsam zu schmelzen begann. Die spektroskopischen Daten sind mit der Konstitution von 170, dem Kupplungsdimeren von 169 in Einklang. Die Ausbeute, bezogen auf 167, betrug 23%.

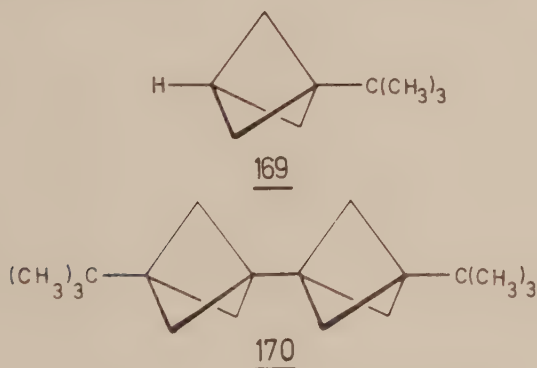


Abb. 13 zeigt die Kernresonanzspektren von 170. Man erkennt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur zwei Singulettts im Verhältnis 2:3 bei  $\delta = 2.05$  für die Methylen-Brücken und  $\delta = 0.85$  für die t-Butyl-Gruppen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten fünf Linien. Im Massenspektrum taucht dagegen der Molekülpeak  $\text{M}^+$  von  $m/e = 346$  nicht auf. Man findet das  $\text{M}^+$ -t-Bu-Fragment von  $m/e = 189$ . Das Spaltprodukt  $m/e = 123$  war

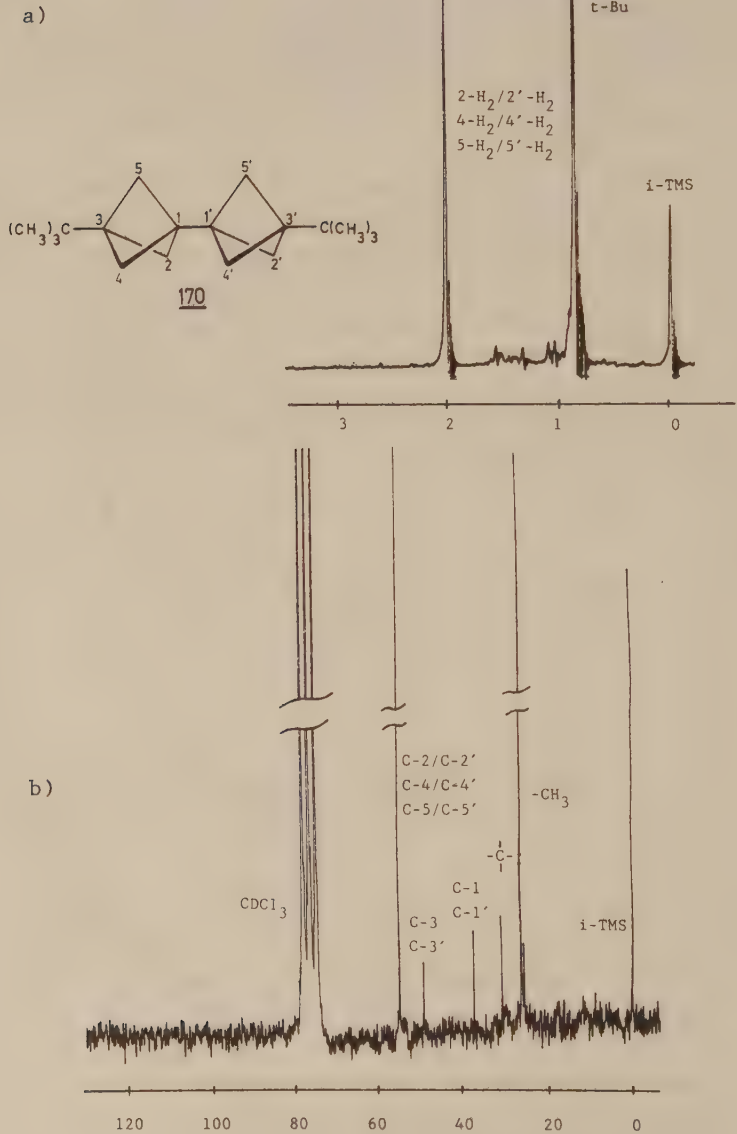


Abb. 13: Kernresonanzspektren von 170 in CDCl<sub>3</sub>

a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

b) <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum

deutlich sichtbar. Das hochaufgelöste Massenspektrum belegte die Summenformel  $C_9H_{15}$ .

Die Bildung von 170 sollte dem gleichen Mechanismus folgen, der schon bei 156 diskutiert wurde.

Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ließ eine Vielzahl von Verbindungen erkennen, die nicht getrennt und identifiziert werden konnten. Durch präparative Gaschromatographie ließ sich ein Gemisch abtrennen, das aus 169 und wahrscheinlich Hexamethylethan bestand. Dieses Gemisch war nicht weiter zu trennen.

Die Konstitution von 169 ist durch die Kernresonanzspektren sichergestellt. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von 169 fiel das Singulett der Methylenbrücken bei  $\delta = 1.55$  auf, das um 0.5 ppm bei höherem Feld erscheint als das Signal der Methylen-Brücken von 170. Das Singulett von 3-H lag bei  $\delta = 2.38$ .

### 3. Umsetzung von 167 mit BuLi

Die Reaktion von 167 mit t-BuLi führte zu einer Vielzahl von Produkten, von denen nur 169 und 170 identifiziert werden konnten. Beide Verbindungen können als eindeutiger Hinweis für das Auftreten des [1.1.1]Propellans 11 angesehen werden. Ein weiterer, schlüssiger Beweis war jedoch notwendig.

167 wurde bei  $-50^\circ C$  mit 2.2 Äquivalenten BuLi umgesetzt. Nach 30 Minuten ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und destillierte alle bei dieser Temperatur flüchtigen Anteile mit der Erwartung, daß auch 11 übergezogen wurde, im Vakuum in eine Trockeneis/Aceton gekühlte Falle. Anschließend wurde das Rohprodukt mit Thio-phenol versetzt und die Mischung unter Luftzutritt einige Stunden gerührt. Nach dem Aufarbeiten konnte neben n-Butyl-

bromid, das im Vakuum abgetrennt werden konnte, das Thio-phenoladdukt 171 in einer Ausbeute von 34% (bezogen auf 167) als einziges Produkt isoliert werden. Die Bildung des Thioethers 171 diente als endgültiger Beweis dafür, daß die Reaktionssequenz von Schema X erfolgreich abgelaufen war: 171 konnte nur gebildet worden sein, wenn 11 vorgelegen hatte.



171

Die Kernresonanzspektren von 171 (Abb. 14) sind erwartungsgemäß sehr einfach. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkennt man bei  $\delta = 2.65$  das Singulett des Brückenkopf-Protons und bei  $\delta = 1.90$  das Singulett der sechs Protonen der drei Methylen-Brücken. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt neben den Aromatensignalen drei Linien. Die  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten betragen 170 Hz am Brückenkopf und 148 Hz an den Methylen-Positionen und sind somit den von Wiberg <sup>116)</sup> für das Bicyclo[1.1.1]-pentan 12a bestimmten Kopplungskonstanten von 164 Hz und 144 Hz vergleichbar.

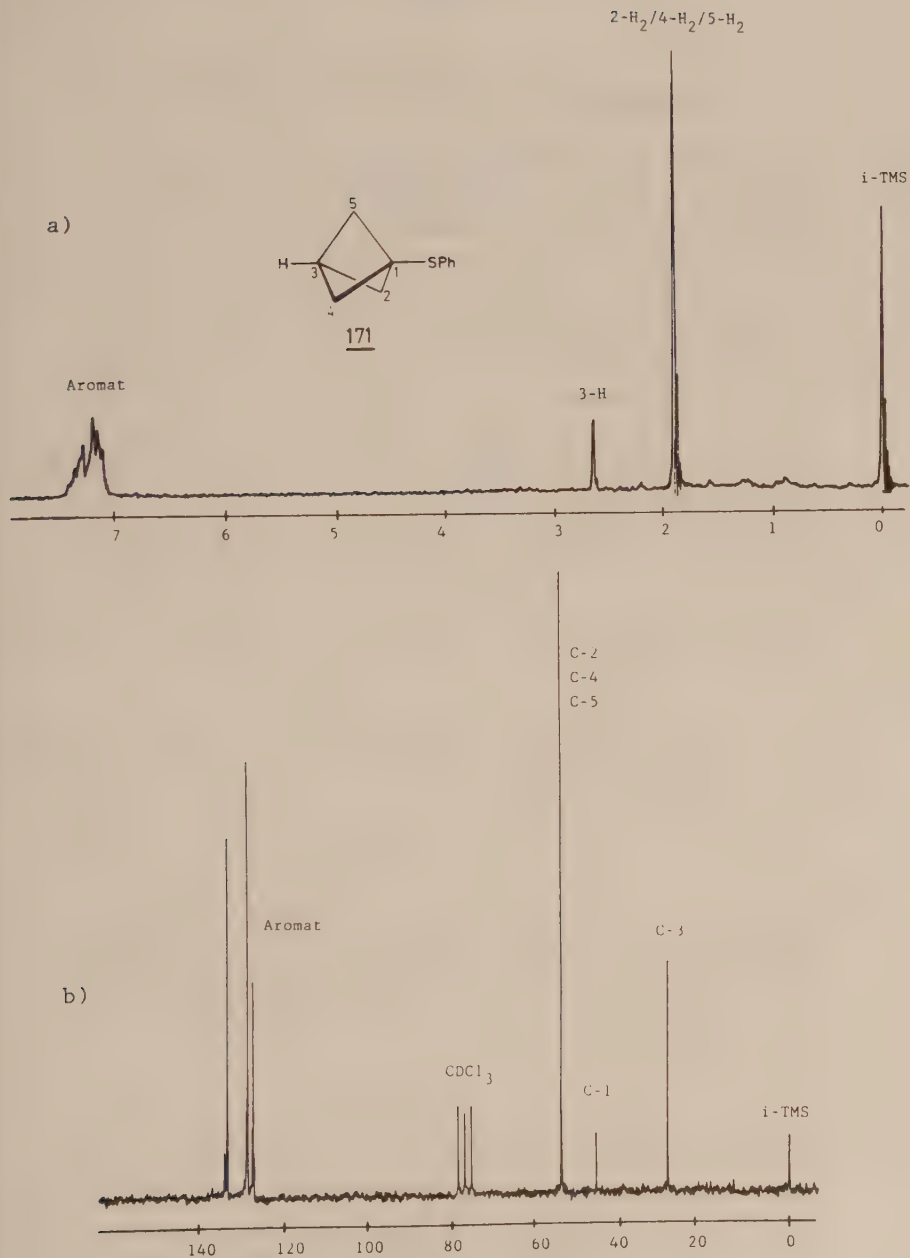


Abb. 14: Kernresonanzspektren von 171 in  $\text{CDCl}_3$

a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

b)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

#### 4. Darstellung von 11

Nachdem die Existenz von 11 durch Abfangreaktionen gesichert war, mußte das nächste präparative Ziel der direkte spektroskopische Nachweis von 11 sein. Dazu war es nötig, die Wahl der Lösungsmittel so zu treffen, daß diese leicht von 11 bzw. 11 leicht von diesen abgetrennt werden konnte. Meine Wahl fiel dabei auf Dimethylether mit niedrigem und Benzol mit relativ hohem Siedepunkt (es sind auch andere Gemische denkbar). Nach Umsetzung von 167 mit BuLi in Benzol und Dimethylether konnte nach einer Reihe von Umkondensationen 11 in einer Ausbeute von ungefähr 20-30% neben Dimethylether und geringen Anteilen von n-Butylbromid und Benzol erhalten werden. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren wurden von diesem Gemisch angefertigt. Auf eine Reinigung durch präparative Gaschromatographie, die aufwendig, aber problemlos durchzuführen sein sollte, wurde aus Zeitgründen verzichtet.

Die gemessenen NMR-Daten stimmten im wesentlichen mit den von Wiberg und Walker für 11 bestimmten Werten überein <sup>16)</sup> (die Wahl von Deuterobenzol an Stelle von Deuteriochloroform als Lösungsmittel mag der Grund für die gering unterschiedlichen chemischen Verschiebungen sein).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erkannte man bei  $\delta = 1.75$  das Singulett der Methylenprotonen ( $2.04$  <sup>16)</sup>), im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lag das Signal der Brückenkopf-C-Atome bei  $\delta = 1.17$  ( $1.00$  <sup>16)</sup>), das der Methylen-Brücken bei  $\delta = 73.83$  ( $74.2$  <sup>16)</sup>).

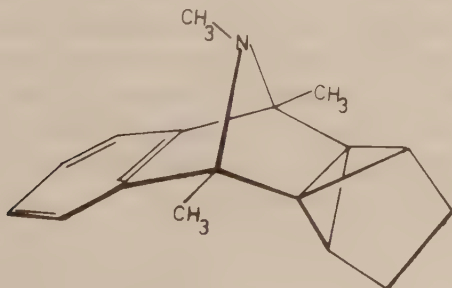
Die Darstellung von 11 nach der oben beschriebenen Methode besitzt wegen der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsverbindung 167, der brauchbaren Ausbeute und der relativ leichten Isolierung große Vorteile gegenüber dem von Wiberg <sup>16)</sup> gewählten, präparativ aufwendigerem Syntheseweg. Eine Untersuchung der chemischen Eigenschaften von 11 auf breiterer Basis wird dadurch erst möglich.

#### XIV. Abschließende Betrachtungen

Die Natur der Zentralbindung in [n.1.1]Propellanen, insbesondere im [1.1.1]Propellan, ist bis zum heutigen Tage nicht geklärt. Aus dem Jahre 1972 stammen zwei grundlegende Arbeiten über dieses Problem ("state-of-the-art calculations" <sup>146)</sup>). Mit ab-initio-Methoden erhielten Newton und Schulman <sup>147)</sup> eine Energie-optimierte Geometrie von 11, wobei sie 11 als mindestens metastabil voraussagten. Die Länge der Zentralbindung im Singulett-Grundzustand berechneten sie zu 160 pm. Das für diese Bindung verantwortliche Molekülorbital zeigte einen deutlichen Mangel an Elektronendichte zwischen den Brückenköpfen. Stohrer und Hoffman <sup>148)</sup> zogen aus ihren MO-Berechnungen den Schluß, daß das HOMO von 11 einen leicht antibindenden Charakter besitzt. Sie machten, wie sich u.a. auch in der vorliegenden Arbeit zeigte <sup>16)</sup>, zutreffende Aussagen über Stabilität und Reaktivität von 11 gegenüber Säuren und Radikalen.

In einer neueren Arbeit von Wiberg <sup>113)</sup> wird diese Problematik in ab-initio-MO-Berechnungen mit verbesserten Basissätzen noch einmal aufgegriffen. Auch hier fand man eine sehr geringe Bindungselektronendichte entlang der C-1-C-3-Bindungsachse.

Die von Dunitz <sup>30,149)</sup> am [3.1.1]Propellan 172 durchgeführte Differenz-Elektronendichte-Bestimmung lieferte als Ergebnis, daß sich zwischen C-1 und C-6 (d.h. dem Brückenkopf) nahezu keine Elektronendichte befindet.



1983 publizierte Allen<sup>146)</sup> die Ergebnisse seiner MO-Berechnungen. Danach sollten die Brückenkopfkohlenstoffatome C-1 und C-3 von 11 über Dreizentren-Zwei-Elektronen-Bindungen verknüpft sein, die von den  $2p\pi$ -Orbitalen an C-1 und C-3 und  $sp^2$ -Anteilen der  $-CH_2$ -Fragmente gebildet werden. Er bezeichnete diesen Bindungstyp als  $\sigma$ -überbrückte  $\pi$ -Bindung (Abb. 15) und verglich sie mit ähnlichen Gerüstbindungen in Carboranen. Diese Orbitale tragen zur Elektronendichte entlang der C-1-C-3-Bindungsachse nicht bei.

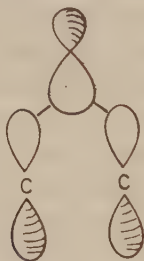


Abb. 15:  $\sigma$ -überbrückte  $\pi$ -Bindung

Mit der Aufnahme und Interpretation des Photoelektronenspektrums von 11 sind nun erste experimentelle Ergebnisse zu dieser Problematik verfügbar<sup>150)</sup>. Bemerkenswert an diesem Spektrum war, daß die Halbhöhenbreite des ersten Ionisationspotentials bei 9.74 eV extrem schmal ist im Vergleich etwa zum Bicyclo[1.1.0]butan bzw. zu gesättigten Kohlenwasserstoffen. Das sollte bedeuten, daß die Ionisierung von 11 zu 11<sup>+</sup>, d.h. die Elektronenabgabe aus dem höchsten besetzten Molekülorbital von 11, nur zu einer geringen geometrischen Änderung des Molekülgerüsts führt. Damit müßte das HOMO von 11 einen nichtbindenden oder leicht antibindenden Charakter besitzen.

Die schon erwähnte Analyse der Infrarot- und Raman-spektren von 11<sup>139)</sup>, sowie die Strukturbestimmung durch Elektronenbeugung<sup>141)</sup> sind weitere Bausteine im Mosaik zu einem besseren Verständnis der ungewöhnlichen Natur von 11.

Die in dieser Arbeit von mir vorgestellte, neue Methode zur Darstellung von [1.1.1]Propellanen eröffnet neue Wege, um weitere Systeme mit [1.1.1]Propellan-Struktur darzustellen. So sollte es möglich sein, ein kristallisierbares [1.1.1]Propellan zu synthetisieren, von dem eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden kann. Vielleicht gelingt dies mit 173. Die Messung der  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante der Brückenkopfkohlenstoffatome könnte bei 174 möglich sein.



173



174

Der relativ leichte Zugang zu 14 wird in der Zukunft auch ausführliche Untersuchungen über die Reaktivität von [1.1.1]Propellanen erlauben.

## Experimenteller Teil

### I. Allgemeines

#### 1. Physikalische Meßgeräte

$^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrometer: Die folgenden Spektrometer wurden verwendet: Varian A 60, Varian EM 360, Bruker WP 80, Jeol FX 90. Die Spektren wurden gegen Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard aufgenommen. Als Lösungsmittel fanden Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) und Deuterobenzol ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) Verwendung.

$^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrometer: Bruker WP 80, Varian XL 100, Jeol FX 90. Die Messungen erfolgten in  $\text{CDCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegen internes TMS.

Massenspektrometer: AEI MS 902, Finnigan GC/MS 4500.

IR-Spektralphotometer: Leitz Modell III, Perkin-Elmer 125 und 325.

#### 2. Gaschromatograph

Für die gaschromatographischen Arbeiten wurde das Varian Modell 40 mit Flammenionisationsdetektor (Trägergas: Stickstoff) verwendet. Die präparativen Trennungen wurden mit einer mit 20% Silicon GE SE-30/Kieselgur gefüllten Säule durchgeführt (Länge 4 m).

#### 3. Schichtchromatographie

Die präparative Schichtchromatographie wurde mit PSC-Fertigplatten Kieselgel 60  $\text{F}_{254}$ , Schichtdicke 2 mm, der Firma Merck-Schuchart durchgeführt.

#### 4. Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt <sup>151)</sup>. Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter Reinstickstoff destilliert und aufbewahrt.

#### 5. Allgemeine Arbeitsweisen

Auf die Beschreibung von Standardapparaturen wurde weitgehend verzichtet. Alle Versuche mit feuchtigkeits- oder luftempfindlichen Substanzen (wie Alkylolithiumverbindungen) wurden unter Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Apparaturen wurden im Stickstoffstrom mit einem Heißluftfön ausgeheizt. Viele der hergestellten Verbindungen sind sauerstoffempfindlich und neigen zur Polymerisation; Aufarbeitung und Reinigung dieser Produkte erfolgten ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre.

#### 6. Herkunft der wichtigsten Chemikalien

n-Butyllithium (BuLi) wurde von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, als 1.5 N Lösung in n-Hexan erworben. Der Gehalt der Lösung wurde vor der Verwendung durch Doppeltitration nach Gilman <sup>152)</sup> überprüft. Vor dem Einsatz wurde das Solvens im Vak. entfernt und der ölige Rückstand in Ether aufgenommen.

tert-Butyllithium (t-BuLi) in n-Pentan wurde von Aldrich erworben. Vor der Verwendung wurde der Gehalt nach der Methode von Watson und Eastham <sup>153)</sup> bestimmt.

Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (13) <sup>154)</sup>, Propan-1,3-bis(triphenylphosphoniumbromid) 109 <sup>93)</sup>, Trimethylsulfoxoniumiodid <sup>125)</sup> und p-Toluolsulfonylbromid (Tosylbromid) <sup>155)</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Kalium-t-butylat (KO-t-Bu) und andere Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, von Aldrich, der Fluka AG und Merck-Schuchart bezogen.

II. Nukleophile Additionsreaktionen des  
1-Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptyllithiums (26)

1. 26 und Acetaldehyd <sup>38)</sup>

Zu 543 mmol BuLi in 350 ml Ether tropfte man 50.0 g (532 mmol) 13 in 100 ml Ether und rührte die Mischung 3 d bei Raumtemp. Hierzu tropfte man unter Eiskühlung 23.4 g (532 mmol) Acetaldehyd in 100 ml Ether, rührte 12 h bei Raumtemp. und hydrolysierte das Reaktionsgut mit 200 ml Wasser. Anschließend trennte man die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Schicht dreimal mit je 50 ml Ether. Die organischen Anteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der ölige Rückstand im Hochvak. (0.001 Torr) destilliert. Bei 45°C gingen 61.8 g (84%) 1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]-hept-1-yl)ethanol (31b) über und wurden in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage ausgefroren.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.23 (d, J = 7 Hz; 3 H, 9-H<sub>3</sub>), 1.38 (m; 7-H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>, 7-H), 2.23 (d; 1 H, O-H), 2.51 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.16 (m; 1 H, 8-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.96 (d; C-7), 20.47, 20.54, 21.17, 21.54 (3 t und 1 q; C-3, C-4, C-5, C-9 in unbekannter Folge), 23.63 (s; C-1), 39.95, 41.19 (2 d; C-2, C-6), 67.91 (d; C-8).

MS (70 eV): m/e = 138 (M<sup>+</sup>, 11%), 123 (12), 105 (28), 95 (85), 91 (53), 79 (100), 77 (45), 67 (45), 53 (23), 45 (49).

|                                  |              |         |
|----------------------------------|--------------|---------|
| C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O | Ber. C 78.21 | H 10.21 |
|                                  | Gef. C 78.34 | H 10.13 |

## 2. 26 und Formaldehyd

In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden 163 mmol BuLi in 110 ml Ether vorgelegt und hierzu 15.0 g ( 159 mmol) 13, gelöst in 30 ml Ether, zugetropft, Der Ansatz wurde 3 d gerührt. Anschließend gab man 100 ml Ether zu und setzte einen Trockeneiskühler auf. Einen mit 15 g Paraformaldehyd gefüllten Schlenkkolben brachte man in ein Sandbad ein (150°C) und leitete den entstehenden Formaldehyd durch ein 5-mm-Glasrohr in die Suspension. Über den Schlenkansatz verdünnte man den gasförmigen Formaldehyd mit Stickstoff und konnte so die Öffnung des Einleitungsrohres von sich abscheidendem Produkt freihalten. Nach etwa 2 h war die Reaktion beendet und man gab 100 ml Wasser zum Kolbeninhalt. Anschließend trennte man die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether. Die organischen Anteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation des Rückstands über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne bei 31°C/0.001 Torr 13.5 g (69%) Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl-methanol (31a) als farblose Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (m; 7 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>, 7-H), 2.25 (t, J = 6 Hz; 1 H, O-H), 2.50 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.00 (d, J = 6 Hz; 2 H, 8-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.88 (d; C-7), 19.66 (s; C-1), 20.45 (t; C-3, C-5), 20.90 (t; C-4), 42.56 (d; C-2, C-6), 63.21 (t; C-8).

MS (70 eV): m/e = 124 (M<sup>+</sup>, 28%), 109 (10), 93 (100), 91 (85), 83 (25), 79 (58), 77 (60), 67 (30), 55 (25), 41 (40), 39 (45).

|                                  |            |        |
|----------------------------------|------------|--------|
| C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O | Ber. 77.38 | H 9.74 |
|                                  | Gef. 78.33 | H 9.77 |

Ber. 124.08881      Gef. 124.089 (MS)

### 3. 26 und Benzaldehyd

Zu 194 mmol BuLi in 125 ml Ether gab man 17.8 g (189 mmol) 13 in 35 ml Ether und rührte die Mischung 3 d. Dann tropfte man hierzu langsam 19.8 g (185 mmol) Benzaldehyd in 60 ml Ether unter Eiskühlung und rührte bei Raumtemp. weitere 12 h. Anschließend hydrolysierte man das Produkt mit 100 ml Wasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether. Die organischen Anteile trocknete man über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Man erhielt 19.0 g (51%) Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl-carbinol (31c) als farblose Kristalle vom Schmp. 63-65°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (m; 7 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>, 7-H), 2.17, 2.43 (2 m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.45 (d; 1 H, O-H), 4.88 (s; 1 H, 8-H), 7.25 (m; 5 H, Aromaten-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.27 (d; C-7), 20.20, 20.38, 20.96 (3 t; C-3, C-4, C-5), 23.53 (s; C-1), 41.04, 41.31 (2 d; C-2, C-6), 74.21 (d; C-8), 126.21, 127.19, 128.00 (3 d; Aromaten-C), 142.70 (s; Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 200 (M<sup>+</sup>, 18%), 182 (16), 167 (15), 141 (10), 105 (100), 91 (25), 79 (52), 77 (50), 51 (10), 39 (5).

|                                   |              |        |
|-----------------------------------|--------------|--------|
| C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O | Ber. C 83.96 | H 8.05 |
|                                   | Gef. C 83.76 | H 8.00 |

### 4. 26 und Propylenoxid

Zu 320 mmol BuLi in 200 ml Ether tropfte man 30.0 g (319 mmol) 13 in 100 ml Ether und rührte die Mischung 3 d. Hierzu gab man langsam 21.0 g (300 mmol) Propylenoxid in 50 ml Ether unter Eiskühlung und rührte den Ansatz bei Raumtemp. weitere 24 h. Man hydrolysierte die Mischung mit

200 ml Wasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether. Nach dem Trocknen der organischen Anteile über Magnesiumsulfat zog man das Lösungsmittel im Vak. ab und destillierte das Rohmaterial im Hochvak. Bei 48-52°C gingen 34.8 g (76%) 1-(1-Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]-heptyl)-propan-2-ol (32) als farblose Flüssigkeit über.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.23 (d, J = 6 Hz; 3 H, 10-H<sub>3</sub>), 1.31 (m; 7 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>, 7-H), 1.87 (d, J = 6 Hz; 2 H, 8-H<sub>2</sub>), 2.27 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.70 (d, J = 5 Hz; 1 H, O-H), 3.91 (m; 1 H, 9-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.69 (d; C-7), 15.99 (s; C-1), 20.59, 20.65, 21.08 (3 t; C-3, C-4, C-5), 22.89 (q; C-10), 40.95 (d; C-2, C-6), 68.51 (d; C-9).

MS (70 eV): m/e = 152 (M<sup>+</sup>, 18%), 134 (15), 108 (35), 93 (100), 91 (28), 79 (57), 77 (29), 45 (87).

|                                   |              |         |
|-----------------------------------|--------------|---------|
| C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O | Ber. C 78.97 | H 10.52 |
|                                   | Gef. C 78.65 | H 10.64 |

## 5. 26 und Allylbromid

Zu 5.30 mmol BuLi in 10 ml Ether gab man 5.00 g (5.30 mmol) 13 in 5 ml Ether und rührte die Mischung 3 d. Dann tropfte man unter Eiskühlung 7.60 g (5.30 mmol) Allylbromid in 15 ml Ether zu, rührte 8 h bei Raumtemp. und hydrolysierte das Reaktionsgut mit 20 ml Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand spektroskopisch untersucht. Es handelte sich um 4.60 g (65%) nur geringfügig verunreinigten 1-(1-Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]-heptyl)-prop-2-ens (33). Da 33 bei höheren Temperaturen zur Polymerisation neigte, konnte durch Destillation im Hochvak. keine Reinigung erzielt werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.26 (m; 7 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ , 7-H), 2.20 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.56 (d;  $J$  = 6.5 Hz; 2 H, 8- $\text{H}_2$ ), 4.80-5.32 (m; 2 H, 10- $\text{H}_2$ ), 5.37-6.10 (m; 1 H, 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.87 (d; C-7), 18.23 (s; C-1), 20.59 (t; C-3, C-5), 21.08 (t; C-4), 33.92 (t; C-8), 41.64 (d; C-2, C-6), 115.31 (t; C-10), 136.63 (d; C-9).

MS (70 eV):  $m/e$  = 134 ( $\text{M}^+$ , 12%), 119 (33), 105 (34), 93 (95), 91 (100), 77 (60), 41 (35).

### III. Darstellung von 1,7-disubstituierten Tricyclo- [4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanen

#### 1. 1,7-Diethyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-8,8'-diol (37a)

Zu 325 mmol BuLi in 220 ml Ether tropfte man unter Eiskühlung langsam 22.4 g (162 mmol) 31b in 100 ml Ether und rührte die Mischung 18 h bei Raumtemp. Anschließend tropfte man unter Eiskühlung hierzu langsam 7.20 g (164 mmol) Acetaldehyd in 100 ml Ether und rührte die Mischung weitere 24 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 200 ml Wasser zum Reaktionsgut wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die organischen Anteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand im Hochvak. gereinigt. Zuerst gingen bei 35-65°C (Bad)/0.001 Torr 7.50 g (34%) der Ausgangsverbindung 31b über. Erhöhung der Badtemp. bis 115°C lieferte 15.2 g (52%) 37a als farbloses Öl. Das isolierte Material stellte ein 1:1-Gemisch der Diastereomeren (8 R, 8'R)/(8 S, 8'S) 37a und (8 R, 8'S) 37a dar, wie man aus dem  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 37a sehen konnte. Man fand einen doppelten Linienatz. Die Intensitäten der Signale der jeweiligen Diastereomere waren annähernd gleich groß.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.29$  (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 1.49 d;  $J = 7$  Hz; 6 H, 9- $\text{H}_3$ , 9'- $\text{H}_3$ ), 2.46 (m; 2 H, 2-H, 6-H); 4.26 (m; 2 H, 8-H, 8'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.23$ , 20.38, 21.35, 21.53 (4 t; C-3, C-4, C-5), 23.59, 24.59 (2 q; C-9, C'-9), 27.23, 27.44 (2 s; C-1, C-7), 33.46, 38.16, 42.61 (3 d; C-2, C-6), 65.51, 66.15 (2 d; C-8, C'-8).

MS (70 eV)  $m/e = 182$  ( $\text{M}^+$ , 21%), 164 (18), 149 (40), 121 (29), 93 (24), 79 (38), 43 (100).

|                                        |              |        |
|----------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ | Ber. C 72.49 | H 9.96 |
|                                        | Gef. C 71.86 | H 9.80 |

Ber. 182.13068      Gef. 182.129 (MS).

## 2. 1-Benzyl-7-ethyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-8,9-diol (37b)

Man gab zu 66.0 mmol BuLi in 50 ml Ether 4.50 g (32.6 mmol) 31b in 20 ml Ether. Nach 18 h Rühren tropfte man zur Mischung unter Eiskühlung 3.40 g (32.0 mmol) Benzaldehyd in 20 ml Ether und rührte weitere 24 h bei Raumtemp. Man hydrolysierte den Ansatz mit 20 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige zweimal mit je 20 ml Ether und trocknete die organischen Bestandteile über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Kurzwegdestillation bei 135-140°C/0.001 Torr 4.20 g (54%) 37b als hellgelbes Öl. 37b entstand als Diastereomerenmisch aus (8 R, 9 S)/(8 S, 9 R) 37b und (8 R, 9 R)/(8 S, 9 S) 37b. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wiesen 2-H und 6-H der beiden Diastereomere unterschiedliche chem. Verschiebungen auf. Durch Integration dieser Signale ergab sich ein Verhältnis von 1:1 für die threo- bzw. erythro-Form.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 1.38 (d,  $J = 7$  Hz; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28, 2.45, 2.63 (3 m im Verhältnis

2:1:1, was einem 1:1-Verhältnis von threo- und erythro-Form entspricht; 2 H, 2-H, 6-H), 4.88, 5.16 (2 m; 2 H, 8-H, 9-H), 7.20-7.50 (m; 5 H, Aromaten-H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.84, 19.93, 20.05, 20.14, 21.14, 21.26 (6 t; C-3, C-4, C-5), 23.53, 24.32 (2 q;  $-\text{CH}_3$ ), 26.50, 27.05, 27.47 (3 s; C-1, C-7), 33.92, 38.45, 39.10, 43.74 (4 d; C-2, C-6), 64.91, 65.79 (2 d; C-9), 71.42, 72.09 (2 d; C-8), 126.30, 126.61, 128.18 (3 d; Aromaten-C), 142.54 (s; Aromaten-C).

MS (70 eV):  $m/e$  = 244 ( $\text{M}^+$ , 5%), 226 (36), 211 (10), 183 (32), 141 (27), 107 (95), 105 (100), 91 (45), 79 (45), 77 (43), 43 (30)

Ber. 244.14633      Gef. 244.149 (MS).

3. 1,7-Dibenzyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-8,8'-diol (37c)

Zu 200 mmol BuLi in 150 ml Ether tropfte man 20.0 g (100 mmol) 31c, gelöst in 50 ml Ether, und rührte die Mischung 24 h. Anschließend gab man hierzu unter Eiskühlung 10.60 g (100 mmol) Benzaldehyd und rührte das Reaktionsgut bei Raumtemp. weitere 24 h. Man hydrolysierte den Kolbeninhalt mit 100 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige zweimal mit je 50 ml Ether und trocknete die organischen Anteile über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Man erhielt 22.5 g (73%) 37c als hellgelben Kristallbrei, der bei etwa 40°C schmolz.

37c entstand als Diastereomerengemisch. In der meso-Verbindung sind 2-H und 6-H diastereotope Protonen und liefern Signale bei  $\delta$  = 2.43 und  $\delta$  = 2.93, im Racemat sind diese Protonen enantiotop und liefern ein Signal bei  $\delta$  = 2.43. Durch Integration dieser Signale erhielt man ein 1:1-Verhältnis von (8 R, 8'R)/(8 S, 8'S) 37c und (8 R, 8'S) 37c.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.30$  (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 2.43, 2.93 (2 m im Verhältnis 3:1; 2 H, 2-H, 6-H), 3.80 (m; 2 H, OH), 4.95, 5.18 (2 d; 2 H, 8-H, 8'-H), 7.15-7.40 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.60$ , 19.69, 19.90, 20.99 (4 t; C-3, C-4, C-5), 25.87, 27.53 (2 s; C-1, C-7), 34.01, 39.44, 44.89 (3 d; C-2, C-6), 71.36, 72.18 (2 d; C-8, C-8'), 128.18, 126.58; 127.15, 127.40, 128.24, 128.33 (6 d; Aromaten-C), 143.33, 143.78 (2 s; Aromaten-C).

MS (70 eV):  $m/e = 306$  ( $\text{M}^+$ , 5%), 288 (55), 270 (5), 259 (15), 197 (50), 183 (25), 169 (20), 155 (10), 141 (30), 129 (25), 105 (100), 91 (55), 77 (35).

#### 4. 1,7-Dipropyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-9,9'-diol (38)

Zu 263 mmol BuLi in 200 ml Ether wurden langsam 20.0 g (131 mmol) 32 in 100 ml Ether zugetropft. Man ließ 2 d rühren und gab anschließend zur klaren Lösung 9.20 g (131 mmol) Propylenoxid in 100 ml Ether. Nach 24 h hydrolysierte man den Ansatz mit 100 ml Wasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Schicht mit 50 ml Ether. Die organischen Anteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der kristalline Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhielt 17.3 g (63%) 38 als farblose Kristalle vom Schmp. 79-91°C. 38 lag als Diastereomere ngemisch von (9 R, 9'R)/(9 S, 9'S) 38 und (9 R, 9'S) 38 im Verhältnis 1:1 vor. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 38 zeigte sich das im Auftreten eines doppelten Linien-satzes, wobei die Intensität der Signale der meso-Verbindung etwa gleich groß der des Racemats war.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  (d,  $J = 6$  Hz; 6 H, 10- $\text{H}_3$ , 10'- $\text{H}_3$ ), 1.31 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 1.67 (d,  $J = 6$  Hz; 4 H, 8- $\text{H}_2$ , 8'- $\text{H}_2$ ), 1.98 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.33 (d; 2 H, OH), 3.96 (m; 2 H, 9-H, 9'-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.90, 15.99 (2 s; C-1, C-7), 20.75, 20.84, 21.26 (3 t; C-3, C-4, C-5), 22.99, 23.05 (2 q; C-10, C-10'), 37.89, 37.95 (2 t; C-8, C-8'), 34.83, 44.07 (2 d; C-2, C-6), 68.39, 68.51 (2 d; C-9, C-9').

MS (70 eV):  $m/e$  = 210 ( $\text{M}^+$ , 13%), 166 (55), 133 (65), 122 (68), 119 (55), 93 (92), 91 (98), 79 (71), 45 (100).

|                                        |              |         |
|----------------------------------------|--------------|---------|
| $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ | Ber. C 74.24 | H 10.54 |
|                                        | Gef. C 74.19 | H 10.47 |

5. 7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl-methanol (39a)

Zu 129 mmol BuLi in 150 ml Ether wurden 8.00 g (64.5 mmol) 31a in 50 ml Ether getropft. Man ließ die Mischung 12 h rühren und gab dann 16.1 g (68.1 mmol) festes Tosylbromid in kleinen Portionen so zu, daß der Ether leicht siedete. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension weitere 8 h gerührt, anschließend mit 100 ml Wasser hydrolysiert und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Schicht extrahierte man dreimal mit je 50 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Auszüge über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation bei 59-60°C/0.001 Torr 7.55 g (58%) 39a als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.40 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 1.90 s; 1 H, O-H), 2.80 (s; 2 H, 2-H, 6-H), 4.10 (s; 2-H, 8-H<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.78 (t; C-3, C-5), 20.26 (t; 4-H), 22.10 (s; C-1), 26.02 (s; C-1), 48.95 (d; C-2, C-6), 62.19 (t; C-8).

MS (70 eV):  $m/e$  = 204 ( $\text{M}^+$ , 25%), 202 (25), 187 (8), 185 (8), 123 (32), 105 (100), 93 (64), 91 (92), 79 (78), 77 (65), 67 (35), 64 (28), 55 (28), 51 (28), 41 (50), 39 (65).

|                |              |        |
|----------------|--------------|--------|
| $C_8H_{11}BrO$ | Ber. C 47.31 | H 5.46 |
|                | Gef. C 47.53 | H 5.61 |

|                     |               |                    |
|---------------------|---------------|--------------------|
| $C_8H_{11}^{79}BrO$ | Ber. 201.9993 | Gef. 201.999 (MS). |
|---------------------|---------------|--------------------|

6. 1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)ethanol (39b)

Man tropfte 20.0 g (145 mmol) 31b in 80 ml Ether langsam zu 290 mmol BuLi in 300 ml Ether und ließ den Ansatz 12 h rühren. Anschließend wurden 40.0 g (170 mmol) Tosylbromid in kleinen Portionen zugegeben. Nach beendeter Zugabe ließ man die Mischung 4 h weiterrühren, hydrolysierte mit 100 ml Wasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige zweimal mit je 50 ml Ether. Die organischen Anteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation bei 75-80°C/0.001 Torr 24.1 g (76%) 39b.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 (d; 3 H, 9-H<sub>3</sub>), 1.40 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 2.78 (m; 2 H; 2-H, 6-H), 4.16 (m; 1 H, 8-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.75 (t; C-3, C-5), 20.38 (t; C-4), 21.80 (q; C-9), 25.80 (s; C-7), 26.90 (s; C-1), 47.10 (d; C-2, C-6), 66.99 (d; C-8).

MS (70 eV): m/e = 218, 216 (M<sup>+</sup>, 12%), 203, 201 (5), 137 (10), 119 (15), 107 (8), 93 (23), 91 (42), 79 (25), 77 (22), 71 (12), 67 (12), 55 (10), 43 (100).

|                     |                |              |
|---------------------|----------------|--------------|
| $C_9H_{13}^{79}BrO$ | Ber. 216.01499 | Gef. 216.015 |
|---------------------|----------------|--------------|

7. 1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)propan-2-ol (40)

Zu 65.8 mmol BuLi in 100 ml Ether wurden 5.00 g (32.9 mmol) 32 in 30 ml Ether zugetropft. Man ließ die Lösung 18 h rühren und gab dann 9.75 g (32.9 mmol) Tosylbromid so zu, daß

der Ether leicht siedete. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension weitere 6 h gerührt und anschließend mit 50 ml Wasser versetzt. Man trennte die organische Phase ab und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation bei 85-90°C/0.001 Torr 6.00 g (79%) 40 als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.25 (d; 3 H, 10-H<sub>3</sub>), 1.38 (m; 6-H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 1.83 (d; 2 H, 8-H<sub>2</sub>), 2.52 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.05 (m; 1 H, 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.54 (s; C-7), 20.11 (t; C-3, C-5), 20.30 (t; C-4), 23.23 (q; C-10), 26.96 (s; C-1), 38.47 (t; C-8), 49.52, 49.58 (2 d; C-2, C-6), 67.48 (d; C-9).

MS (70 eV): m/e = 232, 230 ( $\text{M}^+$ , 5%), 188, 186 (10), 151 (18), 134 (10), 119 (8), 117 (5), 107 (75), 105 (22), 93 (25), 91 (70), 79 (65), 77 (30), 67 (20), 51 (25), 45 (100), 43 (30), 41 (28), 39 (35).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}^{79}\text{BrO}$  Ber. 230.03064 Gef. 230.033 (MS)

8. 7-(1-Hydroxyethyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-1-carbonsäure-methylester (41)

Zu 72.5 mmol BuLi in 30 ml Ether wurden 5.00 g (36.2 mmol) 31b in 20 ml Ether zugetropft. Man ließ die Mischung 12 h rühren und füllte die Suspension des ausgefallenen Dianions 35b in einen Tropftrichter. Anschließend tropfte man diese langsam bei 0°C zu 3.42 g (36.4 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 20 ml Ether und ließ weitere 12 h bei Raumtemp. rühren. Dann hydrolysierte man den Ansatz mit 20 ml Wasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige mit 50 ml Ether. Die organischen Anteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Die Kurzwegdestillation lieferte bei 75-77°C/0.001 Torr 5.28 g (74%) 41 als farblose Flüssigkeit.

IR (Film): 2930, 2860, 1710, 1690, 1505, 1435, 1290, 1195,  
1110, 1085, 940.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.26 (d; 3 H, 10- $\text{H}_3$ ), 1.37 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 2.17 (d; 1 H, O-H), 3.05 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.53.55 (s; 3 H, O- $\text{CH}_3$ ), 4.03 (q; 1 H, 9-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.42, 20.51, 20.60, 22.00 (Aufspaltung nicht deutlich erkennbar; C-3, C-4, C-5, C-7, C-10), 41.86 (s; C-1), 44.34 (d; C-2, C-6), 51.80 (q; O- $\text{CH}_3$ ), 66.33 (d; C-9), 172.16 (s; C=O).

MS (70eV): m/e = 196 ( $\text{M}^+$ , 5%), 164 (50), 149 (45), 136 (32), 121 (90), 93 (80), 91 (50), 79 (40), 77 (45), 43 (100).

|                                        |              |        |
|----------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ | Ber. C 67.32 | H 8.22 |
|                                        | Gef. C 67.60 | H 8.50 |

9. 7-(2-Hydroxypropyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-1-carbonsäure-methylester (42)

Zu 65.8 mmol BuLi in 30 ml Ether wurden langsam 5.00 g (32.9 mmol) 32 in 20 ml Ether zugetropft und die Mischung 24 h weitergerührt. Die klare Lösung des Dianions 36 wurde in einen Tropftrichter übergeführt und anschließend langsam bei 0°C zu 3.12 g (32.9 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 30 ml Ether getropft. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt und mit 30 ml Wasser hydrolysiert. Man trennte die organische Phase ab und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation bei 90-95°C/0.001 Torr 4.50 g (65%) an 42.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (d; 3 H, 11- $\text{H}_3$ ), 1.48 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 1.83 (d; 2 H, 9- $\text{H}_2$ ), 2.17 (d; 1 H, O-H), 3.00 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.67 (s; 3 H, O- $\text{CH}_3$ ), 4.05 (m; 1 H, 10-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.20 (s; C-7), 20.48 (t; C-4), 20.57 (t; C-3, C-5), 23.20 (q; C-11), 36.35 (s; C-1), 38.62 (t; C-9), 47.37, 47.43 (2 d; C-2, C-6), 51.61 (q; O- $\text{CH}_3$ ), 67.51 d; C-10), 172.46 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 210 ( $\text{M}^+$ , 1%), 192 (5), 180 (10), 179 (14), 177 (15), 166 (50), 151 (23), 143 (23), 132 (47), 107 (100), 91 (65), 79 (60), 77 (35), 57 (20), 43 (30).

|                                        |              |        |
|----------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ | Ber. C 70.11 | H 8.35 |
|                                        | Gef. C 68.54 | H 8.63 |

10. 7-(1-Hydroxyethyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-1-carbonsäure (45b)

Zu 30.0 mmol BuLi in 20 ml Ether wurden 2.00 g (14.5 mmol) 31b in 10 ml Ether zugetropft und die Mischung 12 h gerührt. Man überführte die Suspension des Dianions 35b in einen Tropftrichter und gab sie zu ca. 5 g pulverisiertem Kohlendioxid. Die Reaktionsmischung wurde 2 h gerührt und mit 10 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und verworfen. Die wäßrige Phase wurde mit etwa 500 ml Salzsäure vom pH = 2 versetzt, bis die Lösung einen pH von 3 erreicht hatte. Danach wurde die Lösung achtmal mit je 400 ml Ether extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand in 2 ml Ethanol aufgenommen und die Säure 45b mit Pentan wieder ausgefällt. Man filtrierte die Kristalle ab und erhielt nach dem Trocknen im Hochvak. 200 mg (7.7%) 45b als hellgelbe Kristalle.

Die kontinuierliche Extraktion mit Ether in einem Perforator war nicht möglich, weil sich 45b in siedendem Ether sofort zu einem Polymer umwandelte.

IR (KBr): 2955, 2930, 2860, 1705, 1460, 1280, 1170, 940.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.22$  (d; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 3.13 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.12 (q; 1 H, 9-H), 7.05 (s; 2 H, O-H, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.35$  (t; C-3, C-4, C-5), 21.33 (s und q; C-7,  $\text{CH}_3$ ), 41.45 (s; C-1), 42.95, 44.13 (2 d; C-2, C-6), 64.80 (d; C-9), 172.65 (s; COOH).

MS (70 eV):  $m/e = 182$  ( $\text{M}^+$ , 7%), 164 (22), 138 (12), 121 (36), 109 (43), 45 (100).

Die Isolierung von 45b stellte die Ausnahme dar. Bei gleicher Versuchsdurchführung, wie oben beschrieben, isolierte man 150 mg (5.1%) 1-(1-Hydroxyethyl)-2-hydroxybicyclo[4.1.0]-heptan-7-carbonsäure (50) als farblose Kristalle vom Schmp. 136-137°C.

IR (KBr): 2940, 2860, 1695, 1460, 1225, 1025, 890.

$^1\text{H-NMR}$  (90%  $\text{CDCl}_3$ /10% [ $\text{d}_6$ ]-DMSO):  $\delta = 1.25$  (d; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30-1.70 (m; 7 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ , 6-H), 1.85 (d; J = 5.0 Hz; 1 H, 7-H), 3.92 (q; 1 H, 8-H), 4.33 (t; 1 H, 2-H).

$^{13}\text{H-NMR}$  (90%  $\text{CDCl}_3$ /10% [ $\text{d}_6$ ]-DMSO):  $\delta = 18.60$  (t; C-4), 20.61 (q;  $\text{CH}_3$ ), 21.85 (t; C-5), 25.88 (t; C-3), 27.15 (d; C-6), 29.04 (d; C-7), 41.00 (s; C-1), 63.24, 67.01 (2 d; C-2, C-8), 173.89 (s; COOH).

MS (70 eV):  $m/e = 200$  ( $\text{M}^+$ , 1%), 182 (15), 167 (10), 164 (25), 154 (10), 138 (100), 126 (20), 121 (35), 93 (55), 79 (40), 67 (30), 55 (35), 43 (75).

|                                        |              |        |
|----------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ | Ber. C 59.98 | H 8.05 |
|                                        | Gef. C 60.65 | H 7.95 |

11. 7-Hydroxymethyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-1-carbonsäure (45a)

Aus 35.4 mmol BuLi, 2.20 g (17.7 mmol) 31a und 5 g festem, pulverisiertem Kohlendioxid in 30 ml Ether isolierte man nach der Vorschrift von Kap. III.10. 45.5 mg (1.5%) 45a als hellgelbe Kristalle vom Schmp. 100-105°C.

IR (KBr): 2940, 2860, 1645, 1450, 1210, 1020.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.70 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 3.70 (s; 2 H, 9-H<sub>2</sub>), 4.10 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 5.50 (m; 2 H, O-H, COOH).

MS (70 eV): m/e = 168 (M<sup>+</sup>, 20%), 150 (50), 140 (16), 122 (34), 121 (40), 112 (48), 95 (56), 91 (60), 79 (100), 77 (40), 73 (30), 67 (50), 60 (70), 55 (80), 45 (30), 41 (80).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>      Ber. 168.07864      Gef. 168.077 (MS).

IV. Versuch der Darstellung von Oxa[3.1.1]propellanen

1. 45b und Benzolsulfochlorid

100 mg (0.55 mmol) 45b wurden in 2 ml Pyridin gelöst. Anschließend tropfte man hierzu bei 0°C mit einer Spritze 0.07 ml (97 mg, 0.55 mmol) Benzolsulfochlorid und ließ die Mischung weitere 2 h bei 0°C rühren. Dann gab man je 5 ml Ether und Wasser zu, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige zweimal mit je 5 ml Ether und trocknete die organischen Anteile über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde das Pyridin bei 20°C/0.001 Torr entfernt. Der Rückstand wurde spektroskopisch untersucht. Eine weitere Reinigung durch Destillation war nicht möglich, da bei erhöhter Temp. Zersetzungsreaktionen einsetzten. IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum des Rückstands

(30 mg) deuteten auf das Vorliegen von 10-Methyl-9-oxatetracyclo[5.3.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]decan-8-on (46b).

IR (Film): 2935, 2860, 1765, 1700, 1245, 1020.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.36 (d; 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 3.18 u. 3.30 (2 m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.13 (m; 1 H, 10-H).

MS (70 eV): m/e = 164 (M<sup>+</sup>).

## 2. Alkalisalz von 45b und Benzolsulfochlorid

In der in Kap. III.10. beschriebenen Weise wurden 14.5 mmol des Dianions 35b zu festem, pulverisiertem Kohlendioxid getropft; nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Anschließend löste man 1.90 g des farblosen kristallinen Rückstands in 10 ml Pyridin, tropfte hierzu aus einer Spritze bei 0°C 1.00 ml (8.0 mmol) Benzolsulfochlorid, rührte die Mischung bei 0°C weitere 4 h und arbeitete wie in Kap. IV.1. auf. Der Rückstand (75 mg) wurde spektroskopisch untersucht. IR- und Massenspektrum zeigten Ähnlichkeit mit den Spektren von IV.1., das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war nicht zu interpretieren. Eine Reinigung durch Destillation war wieder nicht möglich

IR (Film): 1765, 1700.

MS (70 eV): m/e = 164 (M<sup>+</sup>, 40%), 121 (100), 91 (60).

### Alternativer Syntheserversuch:

2.32 g (11.8 mmol) 41 wurden in 10 ml einer 20proz. methanolischen Kaliumhydroxid-Lösung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend kühlte man die Mischung auf Raumtemp. ab und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Zurück blieben

2.10 g einer farblosen Festsubstanz. 1.00 g dieser Festsubstanz wurden in 10 ml Pyridin gelöst. Hierzu gab man bei 0°C 1.00 ml (8.0 mmol) Benzolsulfochlorid und rührte die Mischung weitere 4 h bei 0°C. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Kap. IV.1. Der Rückstand (200 mg) wurde spektroskopisch untersucht: Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war wegen einer Vielzahl von Signalen nicht auszuwerten. IR- und Massenspektrum waren mit denen des oben beschriebenen Versuches vergleichbar.

### 3. Alkalisalze von 45a und Benzolsulfochlorid

In der in Kap. III.11. beschriebenen Weise wurden 16.1 mmol des Dianions 35a zu festem, pulverisiertem Kohlendioxid zugetropft. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Anschließend löste man 1.34 g des farblosen Rückstands in 10 ml Pyridin und gab hierzu bei 0°C 0.76 ml (6.0 mmol) Benzolsulfochlorid. Man rührte die Reaktionsmischung weitere 4 h bei 0°C und arbeitete wie in Kap. IV.1. auf. Der Rückstand wurde spektroskopisch untersucht. Eine Reinigung durch Destillation war nicht möglich, da bei erhöhter Temp. Zersetzungsreaktionen einsetzten. IR- und Massenspektrum könnten für das Vorliegen von 9-Oxatetracyclo-[5.3.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]decan-8-on (46a) sprechen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war wegen zu großen Signalreichtums nicht auszuwerten.

IR (Film): 2935, 2860, 1770, 1150, 1020.

MS (70 eV): m/e = 150 ( $\text{M}^+$ , 70%), 121 (65), 107 (35), 105 (35), 91 (100), 79 (80).

V. Darstellung von Bis(tricyclo[4.1.0.<sup>0,2,7</sup>]hept-1-yl)-  
keton (53)

Zu 124 mmol BuLi in 100 ml Ether tropfte man 12.0 g (127 mmol) 13 in 50 ml Ether und ließ die Mischung 2 d rühren. Anschließend gab man hierzu weitere 150 ml Ether und leitete unter Eiskühlung für 10 min einen kontinuierlichen Strom von Kohlendioxid durch die Suspension, die sofort klar wurde. Nach einigen Minuten bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach dem Ende des Kohlendioxid-Zusatzes wurde die Suspension noch weitere 2 h gerührt und mit 100 ml Wasser hydrolysiert. Man trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether und trocknete die organischen Anteile über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der kristalline Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Man isolierte 3.30 g (25%) an 53 als farblose Nadeln vom Schmp. 34-36°C.

IR (KBr): 2930, 2860, 1710, 1470, 1365, 1280, 1170, 1080.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.36 (m; 12 H, 3-H<sub>2</sub>, 3'-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 2.32 (t, J = 4.5 Hz; 2 H, 7-H, 7'-H), 3.73 (m; 4 H, 2-H, 2'-H, 6-H, 6'-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.48 (t; C-4, C-4'), 20.69 (t; C-3, C-3', C-5, C-5'), 25.71 (s; C-1, C-1'), 28.96 (d; C-7, C-7'), 46.25 (d; C-2, C-2', C-6, C-6'), 204.48 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 214 (M<sup>+</sup>, 16%), 199 (5), 178 (15), 160 (16), 136 (33), 121 (90), 93 (100), 91 (95), 77 (95), 65 (30), 57 (25), 41(42), 39 (40).

|                                   |              |        |
|-----------------------------------|--------------|--------|
| C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O | Ber. C 84.07 | H 8.47 |
|                                   | Gef. C 84.17 | H 8.85 |

Ber. 214.13576      Gef. 214.135 (MS)

### Alternative Vorschrift:

Man bereitete in der oben beschriebenen Weise aus 62.2 mmol BuLi, 6.00 g (63.8 mmol) 13 und 50 ml Ether eine Suspension von 26. 16.3 ml einer 1.9 molaren Lösung von Phosgen in Toluol (31.1 mmol) wurden mit 50 ml Ether verdünnt und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Phosgen-Lösung tropfte man langsam die Suspension von 26 in Ether, ließ den Kolbeninhalt dann auf Raumtemp. kommen und 2 h weitererrühren. Anschließend hydrolysierte man die Suspension mit 50 ml 2 N Natronlauge, trennte die organische Phase ab, wusch sie mit 30 ml Wasser und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand destilliert. Man erhielt bei 100-110°C/0.001 Torr 0.55 g (8.3%) 53 als farbloses Öl, das in der Vorlage kristallisierte und anhand der für 53 angegebenen Daten identifiziert wurde.

## VI. Oxidationen mit Chrom(VI)-oxid in Pyridin

### 1. Allgemeine Vorschrift

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 240 ml Pyridin vorgelegt und auf die Innentemp. von -5°C gebracht. Anschließend gab man unter heftigem Rühren 24.0 g (240 mmol) Chrom(VI)-oxid (Chromtrioxid), das über Phosphorpentoxid getrocknet worden war, in kleinen Portionen so langsam zu, daß die Innentemp. nicht über +10°C stieg. Nach beendeter Zugabe wurde der orangefarbene Komplex noch weitere 45 min bei Raumtemp. gerührt. Dann gab man hierzu entweder 80 mmol des zu oxidierenden Monoalkohols oder 40 mmol des Dialkohols, gelöst in 50 bis 100 ml Pyridin, und ließ die Mischung 12-18 h bei Raumtemp. rühren. Anschließend wurde das Reaktionsgut vom Niederschlag abfiltriert und der Niederschlag mit 300 ml Ether gewaschen. Zum Filtrat gab man 200 ml Wasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige fünfmal mit je 100 ml Ether. Die gesammelten organischen Auszüge

wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde das restliche Pyridin im Hochvak. entfernt. Die Rohprodukte wurden dann durch Destillation im Hochvak. oder Umkristallisation gereinigt.

2. 1-Acetyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (57a) <sup>38)</sup>

Die Oxidation von 2.00 g (14.4 mmol) 31b mit 3.00 g (30.0 mmol) Chromtrioxid in 50 ml Pyridin lieferte nach 12 h 0.60 g (29%) 57a vom Sdp. 30-35°C/0.001 Torr.

IR (Film): 2960, 2850, 1665, 1460, 1350, 1125, 1065, 1030.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.05-1.58 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 2.10 (s; 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.32 (m; 1 H, 7-H), 3.21 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.38 (t; C-4), 20.69 (t; C-3, C-5), 26.08 (q; C-9), 27.96 (s; C-1), 29.47 (d; C-7), 45.80 (d; C-2, C-6), 204.72 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 136 (M<sup>+</sup>, 10%), 121 (33), 93 (28), 79 (32), 77 (45), 43 (100).

3. 1-Brom-7-acetyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (57b)

Die Oxidation von 10.0 g (46.3 mmol) 39b mit 15 g Chromtrioxid (150 mmol) in 200 ml Pyridin lieferte nach 12 h 6.50 g (65%) 57b vom Sdp. 44-48°C/0.001 Torr.

IR (Film): 2935, 2850, 1650, 1350, 1275, 1125, 1040.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.20-1.75 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 2.10 (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.43 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.78 (t; C-4), 20.59 (t; C-3, C-5), 27.41 (q;  $-\text{CH}_3$ ), 31.65 (s; C-7), 36.22 (s; C-1), 52.70 (d; C-2, C-6), 200.18 (s;  $\text{C=O}$ ).

MS (70 eV):  $m/e$  = 216, 214 ( $\text{M}^+$ , 23%), 201, 199 (19), 173, 171 (15), 135 (27), 91 (34), 43 (100).

|                                     |              |        |
|-------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BrO}$ | Ber. C 50.63 | H 5.16 |
|                                     | Gef. C 51.38 | H 5.41 |

4. 7-Acetyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-1-carbonsäure-methylester (57c)

Die Oxidation von 3.00 g (15.3 mmol) 41 mit 4.50 g Chromtrioxid (45 mmol) in 60 ml Pyridin lieferte nach 12 h 1.90 g (63%) 57c vom Sdp. 55-60°C/0.001 Torr.

IR (Film): 2930, 2860, 1720, 1675, 1500, 1275, 1135, 1080.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.15-1.75 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 2.10 (s; 3-H,  $\text{CH}_3$ ), 3.73 (s; 3 H,  $\text{O-CH}_3$ ), 3.75 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.90 (t; C-4), 20.20 (t; C-3, C-5), 35.95 (s; C-1), 41.04 (s; C-7), 47.22 (d; C-2, C-6), 52.37 (q;  $-\text{CH}_3$ ), 96.96 (q;  $\text{O-CH}_3$ ), 168.40 (s; Ester- $\text{C=O}$ ), 200.30 (s; Carbonyl- $\text{C=O}$ ):

MS (70 eV):  $m/e$  = 194 ( $\text{M}^+$ , 5%), 193 (15), 179 (100), 165 (38), 163 (32), 119 (41), 91 (45), 79 (15), 43 (55).

|                                        |                |              |
|----------------------------------------|----------------|--------------|
| $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ | Ber. 194.09429 | Gef. 194.093 |
|----------------------------------------|----------------|--------------|

5. 1,7-Diacetyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (58a)

Die Oxidation von 10.0 g (55.0 mmol) 37a mit 33.0 g (330 mmol) Chromtrioxid in 400 ml Pyridin lieferte nach 18 h 6.2 g (64%) 58a vom Sdp. 80-85°C/0.001 Torr.

IR (Film): 2925, 2850, 1745, 1665, 1484, 1350, 1275.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00-1.91 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 2.05 (s; 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.88 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.93 (t; C-4), 20.57 (t; C-3, C-4), 27.20 (q; -CH<sub>3</sub>), 44.64 (s; C-1, C-7), 47.25 (d; C-2, C-6), 200.30 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 178 (M<sup>+</sup>; 4%), 164 (42), 93 (10), 91 (13), 79 (33), 52 (22), 43 (100).

|                                                |              |        |
|------------------------------------------------|--------------|--------|
| C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | Ber. C 74.13 | H 7.92 |
|                                                | Gef. C 74.13 | H 8.06 |

6. 1-Acetyl-7-benzoyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (58b)

Die Oxidation von 2.0 g (8.20 mmol) 37b mit 4.80 g (48.0 mmol) Chromtrioxid in 80 ml Pyridin lieferte nach 18 h 1.30 g (65%) 58b vom Sdp. 115-120°C/0.001 Torr.

IR (Film): 3060, 2930, 2860, 1675, 1645, 1595, 1575, 1380, 980, 725, 700.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30-1.85 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 2.05 (s; 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.90 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 7.25-7.90 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.08 (t; C-4), 20.54 (t; C-3, C-5), 27.41 (q;  $\text{CH}_3$ ), 41.95 (s; C-7), 44.65 (s; C-1), 48.77 (d; C-2, C-6), 128.36, 128.76, 132.97 (3 d; Aromaten-C), 137.12 (s; Aromaten-C), 194.72 (s; Benzoyl-C=O), 200.00 (s;  $\text{CH}_3\text{-C=O}$ ).

MS (70 eV): m/e = 240 ( $\text{M}^+$ , 1%), 162 (8), 120 (54), 105 (100), 91 (65), 77 (46), 51 (15), 43 (12).

#### 7. 1,7-Dibenzoyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (58c)

Die Oxidation von 10.0 g (37.7 mmol) 37c mit 20.0 g (200 mmol) Chromtrioxid in 250 ml Pyridin lieferte nach 18 h und Umkristallisation des festen Rohprodukts aus Methanol 6.50 g (67%) 58c als farblose Kristalle vom Schmp. 138-140°C.

IR (KBr): 3080, 3000, 2930, 2850, 1660, 1640, 1595, 1585, 1280, 1005, 990, 730, 695.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.50-1.95 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 3.95 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 7.20-7.80 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.32 (t; C-4), 20.57 (t; C-3, C-5), 42.37 (s; C-1, C-7), 50.73 (d; C-2, C-6), 128.21, 128.67, 132.67 (3 d; Aromaten-C), 137.66 (s; Aromaten-C), 194.97 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 302 ( $\text{M}^+$ , 5%), 225 (15), 197 (10), 105 (100), 91 (15), 77 (65), 57 (20).

|                                        |              |        |
|----------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ | Ber. C 83.40 | H 6.04 |
|                                        | Gef. C 83.00 | H 5.88 |

8. 1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-propan-2-on (59b)

Die Oxidation von 2.00 g (8.66 mmol) 40 mit 2.60 g (26.0 mmol) Chromtrioxid in 40 ml Pyridin lieferte nach 12 h 0.38 g (19%) 59b als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 70°C (Bad)/0.001 Torr.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30-1.45 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 2.10 (s; 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.55 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.68 (s; 2 H, 8-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.69 (t; C-3, C-5), 19.93 (s; C-1), 20.11 (t; C-4), 26.44 (s; C-7), 29.65 (q; CH<sub>3</sub>), 43.59 (t; C-8), 49.92 (d; C-2, C-6), 206.69 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 230, 228 (M<sup>+</sup>, 5%), 149 (55), 121 (5), 107 (11), 105 (10), 91 (20), 79 (15), 67 (5), 43 (100).

|                                     |              |        |
|-------------------------------------|--------------|--------|
| C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> BrO | Ber. C 52.42 | H 5.72 |
|                                     | Gef. C 53.21 | H 5.90 |

|                                                   |                |                    |
|---------------------------------------------------|----------------|--------------------|
| C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> <sup>81</sup> BrO | Ber. 230.01298 | Gef. 230.010 (MS). |
|---------------------------------------------------|----------------|--------------------|

9. 1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-propan-2-on (59a)

Bei der Oxidation von 2.00 g (13.2 mmol) 32 mit 3.90 g (39.0 mmol) Chromtrioxid in 60 ml Pyridin konnte das Keton 59a nicht isoliert werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsrückstands zeigte, daß das Bicyclobutangerüst nicht mehr vorhanden war.

10. 1,7-Di(2-oxopropyl)-tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (59c)

Bei der Oxidation von 2.00 g (9.52 mmol) 38 mit 6.00 g (60.0 mmol) Chromtrioxid in 90 ml Pyridin konnte das Keton 59c nicht isoliert werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsrückstands zeigte, daß die Signale des Bicyclobutan-Gerüsts verschwunden waren.

11. Untersuchungen zur Stabilität der dargestellten Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptyl-ketone gegenüber Säuren und Sibertetrafluoroborat

Man löste im NMR-Rohr ca. 50 mg der Ketone 57a und 58a-c in CDCl<sub>3</sub> und gab anschließend jeweils 2 N Salzsäure, 2 N Schwefelsäure, Eisessig oder eine Spatelspitze Silber-tetrafluoroborat (AgBF<sub>4</sub>) zu. Dann nahm man die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei Raumtemp. nach konstanten Zeitabständen auf. Eine Umlagerung der Verbindungen sollte am Auftreten von Olefinsignalen bzw. am Verschwinden der Signale des Bicyclobutan-Gerüsts zu erkennen sein.

Die Ketone 57a und 58a-c lagerten bei Zugabe der Säuren nicht um. Auch nach 2-stündigem Erhitzen von 58a-c in Eisessig auf 70°C zeigte sich in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die unveränderte Bicyclobutan-Struktur. Bei der Zugabe von AgBF<sub>4</sub> zu 58c wurden bei Raumtemp. nach 2 h erste olefinische Signale sichtbar. Bei Erhöhung der Temp. auf 45-50°C war nach <sup>1</sup>H-NMR-Analyse das Bicyclobutan nach 1 h vollständig verschwunden.

Gab man zu 50 mg 59b in CDCl<sub>3</sub> im NMR-Rohr Eisessig, so beobachtete man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sofort das Verschwinden der Signale des Bicyclobutan-Gerüsts.

## VII. Oxidationen mit Silber(I)-carbonat

### 1. Allgemeine Vorschrift

Man löste 10.0 mmol des entsprechenden Tricycloheptan-carbinols in 50 ml Benzol, gab hierzu 15 mmol frisch her-gestelltes und über Calciumchlorid getrocknetes Silber(I)-carbonat <sup>76)</sup> ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) und erhitzte die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen der Mischung auf Raumtemp. wurde vom schwarzen Niederschlag abfiltriert und die klare Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. verbleibende Rückstand bestand aus den nahezu reinen Produkten und wurde spektroskopisch unter-sucht.

### 2. (7-(1-Hydroxyethyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-methylketon (70)

Die Oxidation von 1.50 g (8.24 mmol) 37a mit 3.41 g (12.4 mmol)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  lieferte in einer Rohausbeute von 80% 1.20 g des Hydroxyketons 70, das noch etwa 10% 37a enthielt. Durch Destillation bei 110°C (Bad)/0.001 Torr konnte das Ge-misch nicht getrennt werden. Da die spektroskopischen Daten von 37a bekannt waren, wurde versucht, die spektroskopischen Daten von 70 aus den Spektren dieses Gemisches zu entnehmen.

IR (Film): 1646 (C=O).

<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (d; 3 H, 11-H<sub>3</sub>), 1.45 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 2.11 (s; 3 H, Acetyl-CH<sub>3</sub>), 2.38 (m; 1 H, O-H), 3.15, 3.30 (2 m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.00 (m; 1 H, 9-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.66, 20.99, 21.14 (3 t; C-3, C-4, C-5; Zuordnung unsicher, da in diesem Bereich vier Signale von 37a liegen), 22.60 (q; C-11), 27.93 (q; Acetyl- $\text{CH}_3$ ), 32.38 (s; C-7), 44.56, 44.98 (2 d; C-2, C-6), 49.28 (s; C-1), 65.09, 65.21 (2 s; C-1), 205.42 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 180 ( $\text{M}^+$ , 20%), 164 (73), 149 (52), 137 (40), 121 (60), 106 (20), 93 (42), 91 (20), 79 (35), 43 (100)

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  Ber. 180.11503 Gef. 180.115 (MS)

3. (7-(1-Hydroxyethyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-phenylketon (72)

Die Oxidation von 2.00 g (8.20 mmol) 37b mit 3.41 g (12.41 mmol)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  lieferte 1.80 g (89%) 72.

IR (Film): 3040, 2932, 2859, 1637, 1598, 1544, 1072, 723, 680.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.25 (d, J = 6 Hz; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.42-1.80 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 2.60 (d, J = 5 Hz; 1 H, O-H), 3.40, 3.60 (2 m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.95 (m; 1 H, 9-H), 7.28-8.00 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.72, 21.02, 21.14 (3 t; C-3, C-4, C-5), 22.14 (q;  $\text{CH}_3$ ), 29.80 (s; C-7), 46.80, 46.92 (2 d; C-2, C-6), 48.49 (s; C-1), 65.67 (d; C-9), 128.09, 128.21, 128.73 (3 d; Aromaten-C), 138.36 (s; Aromaten-C), 199.85 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 242 ( $\text{M}^+$ , 20%), 225 (80), 199 (56), 137 (33), 129 (24), 120 (24), 105 (100), 91 (69), 77 (98), 43 (38).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$  Ber. 242.13068 Gef. 242.123 (MS).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohmaterials erkannte man ein Singulett bei  $\delta = 2.10$ , das vom zweiten möglichen Isomeren, dem (7-Phenylhydroxymethyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl-methylketon (71) stammen könnte. Der Vergleich des Integrals des Acetyl- $\text{CH}_3$ -Singuletts mit dem Integral des Dubletts der Methyl-Gruppe von 72 zeigte, das 71 zu etwa 5 % entstanden war.

4. (7-Phenylhydroxymethyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl-phenylketon (73)

Die Oxidation von 3.06 g (10.0 mmol) 37c mit 4.14 g (15 mmol)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  lieferte 2.85 g (93%) 73 als farblose Kristalle vom Schmp. 104-106°C.

IR (Film): 3080, 3060, 3025, 3000, 2942, 2857, 1614, 1597, 1574, 1025, 753, 721, 696.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$ - $1.75$  (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 3.25, 3.52 (2 m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.80 (d; 1 H, 9-H), 7.10-7.90 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.60$ , 20.75, 20.87 (3 t; C-3, C-4, C-5), 28.87 (s; C-7), 46.28, 48.37 (2 d; C-2, C-6), 47.70 (s; C-1), 71.72 (d; C-9), 126.43, 127.55, 128.00, 128.88, 132.33 (5 d; Aromaten-C), 138.30, 142.30 (2 s; Aromaten-C), 199.87 (s; C=O).

MS (70 eV):  $m/e = 304$  ( $\text{M}^+$ , 4%), 286 (4), 247 (10), 229 (19), 200 (27), 107 (100), 105 (97), 91 (36), 79 (55), 57 (38).

|                                        |              |        |
|----------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$ | Ber. C 82.86 | H 6.62 |
|                                        | Gef C 82.98  | H 6.94 |

### VIII. Thermische Isomerisierung von 58a

In einem 5-ml-Kolben wurden 500 mg (2.81 mmol) 58a vorgelegt und bei 90°C (Bad)/0.001 Torr durch ein 30 cm langes Thermolysereohr destilliert, das im Thermolyseofen auf 400°C aufgeheizt wurde. Das Produkt wurde in einer mit Trockeneis/Aceton gekühlten Vorlage aufgefangen. Man isolierte 480 mg (96%) 6,7-Diacetylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (66), das durch seine NMR-Spektren charakterisiert wurde.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.22\text{--}2.10$  (m; 6 H, 2-H<sub>2</sub>, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>), 2.31 (s; 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.25 (m; 2 H, 1-H; 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.93$  (t; C-3), 25.41 (t; C-2, C-4), 29.20 (q; -CH<sub>3</sub>), 44.07 (d; C-1, C-5), 147.23 (s; C-6, C-7), 195.45 (s; C=O).

### IX. Kondensationsreaktionen von 1,7-Diacyltricyclo-[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanen

#### 1. 58 und KO-t-Bu

Man löste 5.00 g (44.6 mmol) KO-t-Bu in 30 ml THF, gab hierzu bei Raumtemp. 1.00 g (5.60 mmol) 58a und rührte die Mischung 12 h. Anschließend gab man 30 ml Wasser und 50 ml Ether zu, trennte die organische Phase ab und wusch diese zweimal mit je 30 ml Wasser. Die organischen Anteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. reisolierete man 0.85 g (85%) 58a als einzige Substanz und identifizierte sie über das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Die Umsetzung von 1.00 g (4.17 mmol) 58b mit 5.00 g (44.6 mmol) KO-t-Bu unter den gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, führte zum gleichen Ergebnis: Man gewann 0.88 g (88%) 58b zurück.

## 2. 57c und Lithiumdiisopropylamid

Zu 0.82 g (8.00 mmol) Diisopropylamin in 5 ml Pentan tropfte man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  5.35 ml (8.00 mmol) BuLi in n-Hexan. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt und der weiße Rückstand in 10 ml THF aufgenommen. Anschließend tropfte man hierzu langsam bei  $0^{\circ}\text{C}$  1.50 g (7.80 mmol) 57c in 10 ml THF, ließ die Reaktionsmischung auf Raumtemp. kommen und rührte sie für weitere 60 min. Man hydrolysierte mit 10 ml Wasser, gab 20 ml Ether zu, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Schicht dreimal mit je 10 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Anteile über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand (120 mg)  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ausgangsverbindung 57c war verschwunden, es schien sich um polymeres Material zu handeln. Bei der Destillation bis  $90^{\circ}\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr konnten keine flüchtigen Anteile isoliert werden.

## 3. Umsetzungen von 58 mit Hydrazin und bifunktionellen Aminen

### 3.1. Vorversuche

a. Zu 0.36 g (1.92 mmol) p-Toluolsulfonylhydrazin (Tosylhydrazin) in 3 ml Methanol gab man bei Raumtemp. 0.22 g (0.73 mmol) 58c, rührte 8 h und zog das Lösungsmittel im Vak. ab. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstands zeigte, daß sich kein 58c zum entsprechenden Hydrazon umgesetzt hatte.

b. Zu 0.36 g (1.92 mmol) Tosylhydrazin in 4 ml Methanol gab man 2-3 Tropfen konz. Salzsäure und anschließend 0.22 g (0.73 mmol) 58c. Man rührte 4 h, neutralisierte mit 2 N Natronlauge und löste den vorher entstandenen Niederschlag in 10 ml Ether. Die organische Phase wurde abgetrennt, über

Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstands zeigte, daß kein 58c mehr vorhanden war. Es schien sich vielmehr um polymeres Material zu handeln.

### 3.2. 58 und Hydrazin

Zu 290 mg (5.60 mmol) Hydrazinhydrat (100%) in 5 ml THF wurden 1.00 g (5.61 mmol) 58a in 5 ml THF bei Raumtemp. zugetropft. Man ließ den Ansatz 30 min rühren, gab 5 ml Wasser und 10 ml Ether zu, trennte die organische Phase ab und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. zeigte das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstands ausschließlich polymeres Material. Die Durchführung dieses Versuches bei  $0^\circ\text{C}$  führte zum gleichen Ergebnis.

Die Umsetzung von 1.70 g (5.61 mmol) 58c mit 290 mg (5.60 mmol) Hydrazinhydrat unter den gleichen Bedingungen führte wieder ausschließlich zu polymerem Material.

### 3.3. 58a und Ethylendiamin bzw. o-Phenylendiamin

a. Ethylendiamin: Man gab 500 mg (2.80 mmol) 58a in 5 ml THF zu 200 mg (3.20 mmol) Ethylendiamin in 3 ml THF und rührte 8 h bei Raumtemp. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. zeigte das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstands neben geringen Mengen an 58a polymeres Material.

b. o-Phenylendiamin: 610 mg o-Phenylendiamin (5.60 mmol) wurden in 5 ml THF vorgelegt und mit 800 mg (4.50 mmol) 58a in 5 ml THF versetzt. Man ließ den Ansatz 12 h bei Raumtemp. rühren und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstands zeigte neben 58a große Mengen an polymerem Material.

X. Umsetzungen von 58 mit starken Basen in Dimethylsulfoxid

1. 58 und KO-t-Bu in Dimethylsulfoxid

1.1. Allgemeine Vorschrift

5.00 g (44.5 mmol) KO-t-Bu wurden in 15 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. Dann gab man 4.21 mmol des Diketons 58 in 15 ml DMSO zu und rührte den Ansatz 14 h bei Raumtemp. Anschließend gab man zu der orangeroten Lösung 15 ml Wasser und 30 ml Ether, trennte die organische ab und extrahierte die wäßrige Schicht dreimal mit je 50 ml Ether. Die gesammelten organischen Phasen wurden viermal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der gelb-orange Rückstand aus Hexan oder Methanol umkristallisiert.

1.2. 2,3-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho-1,4-chinon (82)

Die Umsetzung von 0.75 g (4.21 mmol) 58a mit 5.00 g (44.5 mmol) KO-t-Bu in 30 ml DMSO lieferte nach Umkristallisation des aus der organischen Phase isolierten Rohprodukts aus Hexan 230 mg (23%) 82 in Form von gelben, nadelförmigen Kristallen vom Schmp. 119-120°C (Lit. 82: 121°C).

IR (KBr): 2950, 2860, 1640, 1450, 1400, 1370, 1295, 1205, 1110, 830, 710, 685.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.67 (m; 4 H, 6-H<sub>2</sub>, 7-H<sub>2</sub>), 2.02 (s; 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.42 (m; 4 H, 5-H<sub>2</sub>, 8-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.15 (q; CH<sub>3</sub>), 21.23 (t; C-6, C-7), 22.63 (t; C-5, C-8), 140.27 (s; C-2, C-3), 141.87 (s; C-9, C-10), 187.37 (s; C-1, C-4).

MS (70 eV):  $m/e$  = 190 ( $M^+$ , 100%), 175 (56), 162 (14), 147 (31), 105 (5), 96 (22), 91 (18), 79 (20), 77 (20), 68 (15).

|                   |              |        |
|-------------------|--------------|--------|
| $C_{12}H_{14}O_2$ | Ber. C 75.76 | H 7.41 |
|                   | Gef. C 75.28 | H 7.28 |

Ber. 190.09932      Gef. 190.093 (MS).

1.3. 2-Phenyl-3-methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho-1,4-chinon (83)

Die Umsetzung von 1.01 g (4.21 mmol) 58b mit 5.00 g (44.5 mmol) KO-t-Bu in 30 ml DMSO lieferte nach der Destillation des aus der organischen Phase erhaltenen Rohöls bei 140°C (Bad)/0.001 Torr 160 mg (15%) 83, das nicht durch Kristallisation gereinigt werden konnte.

IR (Film): 3050, 3015, 2930, 2860, 1650, 1610, 1595, 1290.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1,67 (m; 4 H, 6-H<sub>2</sub>, 7-H<sub>2</sub>), 1.90 (s; 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (m; 4 H, 5-H<sub>2</sub>, 8-H<sub>2</sub>), 7.23 (m; Aromaten-H).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.78 (q; CH<sub>3</sub>), 21.23 (t; C-6, C-7), 22.72 (t; C-5, C-8), 127.94, 128.21, 129.42 (3 d; Aromaten-C), 133.42 (s; Aromaten-C), 140.97 (s; C-3), 141.99, 142.15 (2 s; C-9, C-10), 143.39 (s; C-2), 186.46, 187.91 (2 s; C-1, C-4).

MS (70 eV):  $m/e$  = 254 ( $M^+ + 2$ , 8%), 252 ( $M^+$ , 5), 208 (5), 162 (10), 120 (33), 105 (100), 77 (45), 61 (8).

1.4. 2,3-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho-1,4-chinon (84)

Die Umsetzung von 1.27 g (4.21 mmol) 58c mit 5.00 g (44.5 mmol) KO-t-Bu in 30 ml DMSO lieferte nach Umkristallisation des aus der organischen Phase isolierten Rohprodukts aus Methanol 460 mg (35%) 84 als gelbe, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 171-172°C.

IR (KBr): 3050, 3020, 2940, 2860, 1650, 1590, 1565, 1490.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.70 (m; 4 H, 6- $\text{H}_2$ , 7- $\text{H}_2$ ), 2.50 (m; 4 H, 5- $\text{H}_2$ , 8- $\text{H}_2$ ), 7.00 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.23 (t; C-6, C-7), 22.87 (t; C-5, C-8), 127.46, 127.94, 130.49 (3 d; Aromaten-C), 133.03 (s; Aromaten-C), 142.24, 142.93 (2 s; C-2, C-3, C-9, -C-10), 186.91 (s; C-1, C-4).

MS (70 eV):  $m/e$  = 314 ( $\text{M}^+$ , 100%), 297 (10), 286 (35), 271 (6), 257 (10), 215 (6), 136 (23), 108 (15), 91 (5), 79 (20), 67 (14), 44 (33).

|                                        |              |        |
|----------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$ | Ber. C 84.05 | H 5.77 |
|                                        | Gef. C 83.67 | H 5.89 |

Ber. 314.13068      Gef. 314.132 (MS)

## 2. Umsetzungen von 58 mit Dimsylanion 85

### Allgemeine Vorschrift

0.40 g (8.33 mmol) einer 50proz. Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt und dreimal mit je 3 ml Petrolether gewaschen, indem man kurz umschüttelte, das Natriumhydrid absitzen ließ und anschließend die überstehende Lösung abpipettierte, um das Mineralöl zu entfernen. Nachdem letzte Reste von Petrolether im Vak. entfernt worden waren, gab man zum Natriumhydrid 5 ml DMSO und erhitze die Mischung 30 min auf 70-75°C. Man ließ die Mischung auf Raumtemp. abkühlen, tropfte langsam 5.00 mmol der Ketone 58 in 5 ml DMSO zu und ließ 2 hiterrühren. Dann wurde der Ansatz mit 20 ml Wasser hydrolysiert. Man gab 30 ml Ether zu und arbeitete wie in 1.1. beschrieben auf.

### Darstellung von 82

Die Umsetzung von 0.90 g (5 mmol) 58a in 5 ml DMSO nach der allgemeinen Vorschrift lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Hexan 90 mg (9.5%) 82.

### Darstellung von 83

Die Umsetzung von 1.20 g (5.00 mmol) 58b in 5 ml DMSO nach der allgemeinen Vorschrift lieferte nach der Destillation bei 140°C (Bad)/0.001 Torr 145 mg (14%) 83.

### Darstellung von 84

Die Umsetzung von 1.51 g (5.00 mmol) 58c in 5 ml DMSO nach der allgemeinen Vorschrift lieferte nach Umkristallisation aus Methanol 630 mg (40%) 84.

### 3. Darstellung von 84 in [d<sub>6</sub>]-DMSO

0.40 g (8.33 mmol) einer 50proz. Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl wurden wie in 2. beschrieben mit Petrolether vom Mineralöl befreit. Zum trockenen Natriumhydrid gab man 5 ml [d<sub>6</sub>]-DMSO und erhitzte die Mischung 2 h auf 70-75°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. gab man hierzu 1.51 g (5.00 mmol) 58c in 5 ml [d<sub>6</sub>]-DMSO und ließ die Mischung 18 h rühren. Nach Zugabe von 20 ml Wasser und 50 ml Ether trennte man die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige zweimal mit je 30 ml Ether und wusch die organischen Auszüge dreimal mit je 20 ml Wasser. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Anteile über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und der orangefarbene Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man isolierte 350 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 145-160°C.

Da das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Kristalle zeigte, daß neben 84 eine andere Verbindung vorlag, wurde versucht diese zu trennen: 100 mg der Kristalle wurden in 10 ml Ether gelöst. Die Lösung wurde mit 20 ml 2 N Natronlauge versetzt und 30 min gerührt. Man trennte die organische Phase ab, wusch zweimal mit je 10 ml Wasser und trocknete die organischen Auszüge über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. isolierte man 45 mg (10% bezogen auf 5 mmol 58c) d-84.

Die alkalische Phase wurde mit konz. Salzsäure bis pH 1 angesäuert und viermal mit je 30 ml Ether extrahiert. Man trocknete die organischen Auszüge über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Vom Rückstand (15 mg) wurde dann ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum angefertigt, das für das Vorliegen von 2,3-Diphenyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-1,4-diol (86) sprach. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 86 wurden einem Spektrum vom Gemisch aus d-84 und 86 (Verhältnis etwa 1:1) entnommen und sind deshalb mit einem gewissen Vorbehalt zu sehen. In einer, zur Aufnahme des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums notwendigen Menge konnte 86 nicht erhalten werden.

d-84: IR (KBr): 1648 (C=O).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.70 (m; 4 H, 6- $\text{H}_2$ , 7- $\text{H}_2$ ), 2.50 (m; 3 H, 5- $\text{H}_2$ , 8-H), 7.00 (m; 10 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{D}$  Ber. 315.13696 Gef. 315.134 (MS).

86  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.75 (m; 4 H, 6- $\text{H}_2$ , 7- $\text{H}_2$ ), 2.70 (m; 3 H, 5- $\text{H}_2$ , 8-H), 4.55 (s; 2 H, O-H), 7.00 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.38 (t; C-6, C-7, 23.78 (t; C-5, C-8), 123.67, 124.82 (2 s; C-2, C-3, C-9, C-10), 127.34, 128.67, 130.67 (3 d; Aromaten-C), 135.42 (s; Aromaten-C), 143.79 (s; C-1, C-4).

#### 4. Variation der Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von 82

a): 5.00 g (44.5 mmol) KO-t-Bu wurden in 15 ml DMSO gelöst. Dann gab man 0.75 g (4.21 mmol) 58a in 15 ml DMSO zu, erhitze den Ansatz auf 55°C, ließ 14 h rühren, auf Raumtemp. abkühlen und hydrolysierte mit 20 ml Wasser. Man arbeitete nach Vorschrift 1.1. auf und versuchte, den Rückstand aus Hexan umzukristallisieren. Man isolierte 45 mg einer gelben, feinkristallinen Substanz. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Substanz zeigte, daß geringe Mengen an 82 vorhanden waren.

b): Zu 1.25 g (14.8 mmol) KO-t-Bu in 5 ml DMSO gab man bei Raumtemp. 0.25 g (1.40 mmol) 58a in 5 ml DMSO, hydrolysierte den Ansatz jeweils nach 5, 10, 30, 60, 120 und 240 min und arbeitete nach der allgemeinen Vorschrift 1.1. auf. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde vom Rückstand das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum angefertigt. Anhand der Signale von 58a bei  $\delta = 2.05$  für die Acetyl-Gruppe bzw.  $\delta = 3.88$  für 2-H und 6-H konnte das Verschwinden von 58a beobachtet werden, das Auftauchen eines Singulettts bei  $\delta = 2.02$  wurde den Methyl-Gruppen von 82 zugeordnet. 58a war nach 5 min nahezu vollständig verschwunden, 82 erst nach 120 min eindeutig zu identifizieren.

#### 5. 84 und Natriumhydrid in THF

Man legte 48.0 mg (10 mmol) einer 50proz. Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl vor und entfernte dieses, wie in 2. beschrieben, mit Petrolether. Der Rückstand wurde in 5 ml THF suspendiert, anschließend wurden 100 mg (0.33 mmol) festes 84 zugegeben. Man ließ die Mischung 24 h bei Raumtemp. rühren, hydrolysierte mit wenig Wasser, säuerte mit 2 N Salzsäure an, gab 10 ml Ether zu und trennte die organische Phase ab. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Es verblieben 90 mg an 84; man fand keine Hinweise für 86.

# XI. Wittig-Reaktionen von 58a, 58c und 53

## 1. 58a und Triphenylphosphoniummethyloid (106)

Zu 7.20 g (20.0 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 150 ml Ether tropfte man langsam 20.5 mmol BuLi und rührte den Ansatz 8 h bei Raumtemp. Dann wurden 1.70 g (9.50 mmol) 58a in 10 ml Ether langsam zur gelben Suspension getropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. schüttete man das Reaktionsmischung auf 150 ml Eiswasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige zweimal mit je 30 ml Pentan. Die organischen Auszüge wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und der Rückstand in 80 ml Pentan aufgenommen. Diese Lösung wurde in einem Trockeneis/Aceton-Bad abgekühlt. Nach 60 min wurde die klare, gelbe Lösung von einem ausgefallenen Kristallbrei (Triphenylphosphin etc.) abgetrennt. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel im Vak. blieb ein hellgelbes Öl zurück (1.13 g = 68% Rohausbeute), das neben geringen Anteilen an 58a und polymerem Material ausschließlich 1,7-Di(2-propenyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (103a) enthält. Eine Reinigung durch Destillation oder Chromatographie war wegen der Polymerisationsneigung des Materials nicht möglich.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.41 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 1.63 (s; 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.93 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.71 (s; 4 H, 9-H<sub>2</sub>, 9'-H<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.72 (q; C-10, C-10'), 20.84 (t; C-4), 21.08 (t; C-3, C-5), 34.83 (s; C-1, C-7), 41.47 (d; C-2, C-6), 108.77 (t; C-9, C-9'), 141.63 (s; C-8, C-8').

MS (70 eV): m/e = 174 (M<sup>+</sup>, 55%), 159 (80), 145 (40), 131 (50), 117 (30), 105 (55), 91 (65), 79 (20), 57 (100), 41 (80).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>

Ber. 174.14085

Gef. 174.144 (MS).

## 2. Reaktion von 58c mit 106

Zu einer Suspension von 7.20 g (20.0 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 200 ml Ether tropfte man 20.5 mmol BuLi in Hexan und ließ die Mischung 8 h bei Raumtemp. rühren. Dann wurden hierzu langsam 3.00 g (9.93 mmol) 58c in 50 ml Ether zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz auf 150 ml Eiswasser gegossen, die organische Phase angetrennt und die wäßrige dreimal mit je 100 ml Pentan extrahiert. Die organischen Anteile trocknete man über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand mit 50 ml Pentan aufgeschlämmt. Die gelösten Anteile dekantierte man vom verbliebenen Rückstand ab und wiederholte diesen Arbeitsgang dreimal. Anschließend kühlte man die gelbe Lösung in einem Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78^{\circ}\text{C}$ , filtrierte nach 60 min vom ausgefallenen Kristallbrei ab und zog das Lösungsmittel des Filtrats im Vak. ab. Der Rückstand (2.20 g = 73% Rohausbeute) enthielt neben geringen Anteilen an polymerem Material 1,7-Di-(1-phenylethen-1-yl)-tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]-heptan (103b) und 1-(1-Phenylethen-1-yl)-7-benzoyl-tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]-heptan (107b) im Verhältnis von etwa 3:1. Das Produktverhältnis ergab sich aus der Integration der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Gemisches; als Meßbanden dienten die 2-H und 6-H Protonensignale beider Verbindungen. Bei 103b und 107b handelte es sich um sehr empfindliche Verbindungen, die an Luft schnell polymerisierten. Durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel: Pentan/Ether, 5:1) ließen sich geringe Mengen 103b ( $R_F = 0.90$ ) von 107b ( $R_F = 0.66$ ) abtrennen; Teile von 103b polymerisierten aber bei dieser Operation.

103b:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.53$  (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 2.80 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 5.00, 5.11 (AB-System mit  $J = 9$  Hz; 4 H, 9- $\text{H}_2$ , 9'- $\text{H}_2$ ), 7.18 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.72$  (t; C-4), 20.84 (t; C-3, C-5), 36.71 (s; C-1, C-7), 42.47 (d; C-2, C-6), 111.95 (t; C-9, C-9'), 127.09, 127.58, 127.82 (3 d; Aromaten-C), 140.63 (s; Aromaten-C), 146.26 (s; C-8, C-8').

MS (70 ev):  $m/e = 298$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 220 (70), 205 (95), 165 (40), 141 (35), 129 (40), 115 (56), 103 (35), 91 (90), 81 (20), 77 (40), 57 (40), 41 (25).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}$       Ber. 298.17215      Gef. 298.168 (MS).

107b:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$ -1.80 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 3.45 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 5.15 (d,  $J = 2.5$  Hz; 10- $\text{H}_2$ ), 7.00-7.45 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.08$  (t; C-3, C-5), 22.29 (t; C-4), 38.01 (s; C-7), 42.45 (s; C-1), 47.86 (d; C-2, C-6), 115.13 (t; C-10), 143.75 (s; C-9), 196.50 (s; C=O). Die Aromatensignale waren nicht eindeutig zu identifizieren.

Umsetzung von 58c mit einem Überschuß an 106:

3.60 g (10.1 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und 10.2 mmol BuLi wurden mit 1.00 g (3.30 mmol) 58c nach obiger Vorschrift umgesetzt und aufgearbeitet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstands zeigte ausschließlich polymeres Material, 103b war nicht nachzuweisen.

### 3. Umsetzung von 53 mit 106

Zu einer Suspension von 1.67 g (4.67 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml Ether tropfte man 4.65 mmol BuLi in Hexan und ließ den Ansatz 8 h bei Raumtemp. rühren. Anschließend tropfte man hierzu langsam 1.00 g (4.67 mmol) 53 in 20 ml Ether, rührte 1 h bei Raumtemp. und erhitzte 20 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf 150 ml Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Auszüge über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und der ölige Rückstand mit 30 ml Pentan versetzt. Diese Lösung kühlte man in einem Trockeneis/Aceton-Bad auf  $-78^{\circ}\text{C}$  und filtrierte nach 60 min vom entstandenen Niederschlag ab. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat im Vak. blieb ein hellgelbes Öl zurück (0.85 g), das, wie das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieses Öles zeigte, neben geringen Anteilen an polymerem Material ausschließlich 53 enthielt. Man fand keine Hinweise für 1,1-Di-(tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-ethen (108).

### 4. Bis-Wittig-Reaktion von 58c

Zu einer Suspension von 2.40 g (3.30 mmol) Propan-1,3-bis(triphenylphosphoniumbromid) (109)<sup>93</sup> in 300 ml Ether tropfte man 4.40 ml BuLi in Hexan (6.60 mmol) und ließ den Ansatz 20 h bei Raumtemp. rühren. Anschließend tropfte man hierzu 1.00 g (3.31 mmol) 58c in 50 ml Ether, ließ 2 h bei Raumtemp. rühren und erhitzte 8 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen goß man die orangerote Reaktionsmischung auf 150 ml Eiswasser, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige dreimal mit je 50 ml Pentan. Die gesammelten organischen Auszüge wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und der Rückstand mit 10 ml Pentan versetzt. Diese Lösung kühlte man

in einem Trockeneis/Aceton-Bad und filtrierte vom entstandenen Niederschlag ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand in wenig Ether gelöst und diese Lösung auf PSC-Fertigplatten aufgetragen. Als Laufmittel wurde ein 5:1-Gemisch aus Pentan und Ether verwendet. Durch die chromatographische Trennung konnten 15 mg (1.5%) einer Fraktion gewonnen werden ( $R_F = 0.85$ ), die neben geringen Anteilen an polymerem Material 8,12-Diphenyltetracyclo-[6.4.1.0.0<sup>2,7</sup>]dodeca-8,11-dien (104b) enthielt. Eine weitere Reinigung war auf Grund der Sauerstoffempfindlichkeit von 104b nicht möglich.

IR (Film): 3050, 3020, 2925, 2855, 1660, 1630, 1595, 1575, 910.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.63 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 2.63 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.05 (t, J = 5.6 Hz; 2 H, 10-H<sub>2</sub>), 6.15 (t, J = 5.6 Hz; 2 H, 9-H, 11-H), 7.10-7.70 (m; 10 H, Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e = 310 (M<sup>+</sup>, 30%), 277 (45), 262 (92), 257 (77), 229 (100), 183 (80), 157 (50), 111 (70), 97 (80), 91 (75), 77 (50), 67 (70), 43 (80).

#### Alternativer Versuch zur Darstellung von 104b

In 50 ml flüssigem Ammoniak wurde unter Zusatz einiger Kristalle Eisen(III)-nitrat aus 0.17 g (7.40 mmol) Natrium Natriumamid erzeugt. Man gab hierzu langsam 2.40 g (3.30 mmol) festes 109 und ließ den Ammoniak unter Rühren vollständig abdampfen. Der tiefrote Rückstand wurde in 20 ml THF aufgenommen und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Man ließ den Kolbeninhalt abkühlen und verdünnte ihn mit 250 ml Ether. Anschließend gab man 1.00 g (3.30 mmol) 58c in 50 ml Ether zu, rührte den Ansatz 1 h bei Raumtemp. und erhitzte dann 6 h unter Rückfluß. Man arbeitete wie oben beschrieben auf, fand jedoch keine Hinweise für das Vorliegen von 104b.

## 5. Bis-Wittig-Reaktion von 58a

Zu einer Suspension von 4.00 g (5.51 mmol) 109 in 300 ml Ether tropfte man 7.20 ml BuLi in Hexan (11.2 mmol) und ließ den Ansatz 20 h bei Raumtemp. rühren. Dann wurden hierzu 1.00 g (5.61 mmol) 58a in 50 ml Ether zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h gerührt und anschließend 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen goß man die Mischung in 150 ml Eiswasser, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige dreimal mit je 50 ml Pentan und trocknete die organischen Auszüge über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. erkannte man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstands neben geringen Mengen des Ausgangsmaterials 58a ausschließlich polymeres Material. Die chromatographische Trennung in Analogie zu 4. erbrachte keine Hinweise für das Vorliegen (auch nicht geringer Mengen) von 8,12-Dimethyltetracyclo[6.4.1.0.0<sup>2,7</sup>]dodeca-8,11-dien (104a). Die Variation der Reaktionsbedingungen blieb ergebnislos.

## XII. Reaktionen mit Aluminium-Amalgam (Al/Hg)

### 1. 58a und Al/Hg

In einem 250 ml Kolben legte man 1.58 g (8.90 mmol) 58a, 240 mg (8.90 mmol) in etwa 0.5 cm<sup>2</sup> große Stücke geschnittene Aluminiumfolie und eine Spatelspitze Quecksilber(II)chlorid in je 40 ml Ethanol und Benzol vor und erhitzte den Ansatz 5 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gab man je 100 ml Ether und Wasser zu, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige zweimal mit je 50 ml Ether und trocknete die organischen Auszüge über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand durch eine Kurzwegdestillation bei 105°C (Bad)/0.001 Torr gereinigt. Man erhielt 1.25 g (79%) eines farblosen Öls, das spektroskopisch untersucht wurde. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte, daß ein etwa

1:1-Gemisch aus 58a und 6-endo-7-syn-Diacetylbicyclo-[3.1.1]heptan (125) vorlag. Geringe Anteile von Verunreinigungen (vermutlich Stereoisomere) konnten nicht abgetrennt werden. Die destillative Trennung von 58a und 125 war nicht möglich; die folgenden Daten von 125 wurden deshalb dem Gemisch entnommen, da die Daten von 58a bekannt waren (Kap. VI.5.).

IR (Film): 2939, 2866, 1700, 1190.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.25-2.00 (m; 8 H, 1-H, 2-H<sub>2</sub>, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H), 2.07 (s; 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.60 (t, J = 5,5 Hz; 2 H, exo-6-H, exo-7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.39 (t; C-3), 20.45 (t; C-2, C-4), 28.32 (q; -CH<sub>3</sub>), 40.50 (d; C-1, C-5), 49.28 (d; C-6, C-7), 209.27 (s; C=O).

MS (70 eV): m/e = 180 (M<sup>+</sup>, 12%), 152 (19), 137 (25), 109 (25), 97 (75), 91 (25), 71 (15), 43 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$       Ber. 180.11503      Gef. 180.115 (MS).

Die Ausbeute an 125 konnte durch Einsatz eines Überschusses an Al/Hg oder durch verlängerte Reaktionszeiten nicht verbessert werden. Man beobachtete im Gegenteil eine zunehmende Isomerisierung in Olefinverbindungen.

## 2. 58c und Al/Hg

Man legte 240 mg (8.90 mmol) in ca. 0.5 cm<sup>2</sup> große Stücke geschnittene Aluminiumfolie, 2.40 g (7.95 mmol) 58c und eine Spatelspitze Quecksilber(II)chlorid in je 40 ml Ethanol und Benzol vor und erhitzte die Reaktionsmischung 1 h unter Rückfluß. Die Aluminiumstückchen waren dann vollständig verschwunden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. gab man 150 ml Ether zu und hydrolysierte die graue Suspension mit

100 ml Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Man trocknete die organischen Auszüge über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel im Vak. ab. Der verbleibende Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert und im Hochvak. getrocknet. Man isolierte 1.85 g (77%) 6-exo-7-anti-Di-benzoylbicyclo[3.1.1]heptan (119) als farblose, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 133-134°C.

IR (KBr): 3085, 3055, 3030, 2944, 2881, 1664, 1597, 1580, 1447, 1022, 868, 739, 719, 694.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.20 -2.00 (m; 8 H, 1-H, 2-H<sub>2</sub>, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H), 3.38 (s; 2 H, endo-6-H, endo-7-H), 7.00-7.95 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.21 (t; C-3), 20.35 (t; C-2, C-4), 43.62 (d; C-1, C-5), 47.16 (d; C-6, C-7), 127.79, 128.58, 132.85 (3 d; Aromaten-C), 137.18 (s; Aromaten-C), 201.06 (s; C=O).

MS (20 eV): m/e = 304 ( $\text{M}^+$ , 52%), 302 (15), 288 (22), 268 (18), 225 (18), 199 (30), 185 (56), 159 (40), 146 (87), 105 (100), 91 (5), 79 (13), 43 (30).

|                                        |              |        |
|----------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2$ | Ber. C 82.86 | H 6.62 |
|                                        | Gef. C 82.39 | H 6.73 |

Ber. 304.14633      Gef. 304.145 (MS).

### XIII. Umsetzung von 58 mit dem McMurry-Reagens

#### 1. Allgemeine Vorschrift

2.80 g (16.2 mmol, bezogen auf Titan(III)chlorid) des käuflichen (Aldrich) Gemisches aus zwei Teilen Titan(III)-chlorid und einem Teil Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$ , 2:1, McMurry-Reagens) wurden in 40 ml THF aufgeschlämmt. Die Mischung wurde anschließend 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der schwarzen Suspension auf Raumtemp. wurde diese für die folgenden Reaktionen verwendet. In Abhängigkeit der Stöchiometrie der beschriebenen Versuche wurde die Menge an McMurry-Reagens entsprechend variiert.

#### 2. 58c und McMurry-Reagens

##### 2.1. Reaktion bei Raumtemp.

Man bereitete aus 2.80 g (16.2 mmol) McMurry-Reagens in 40 ml THF nach der allgemeinen Vorschrift eine Suspension des niederwertigen Titans. Anschließend gab man unter starkem Rühren 1.28 g (4.25 mmol) 58c in 10 ml THF zu und ließ die Suspension 24 h bei Raumtemp. weiterrühren. Man hydrolysierte diese unter Eiskühlung mit 20 ml Wasser und extrahierte die Lösung dreimal mit je 50 ml Ether. Die organischen Auszüge wurden mit 30 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung und anschließend mit 30 ml Wasser gewaschen. Man trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat und zog das Lösungsmittel im Vak. ab. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Man isolierte 0.65 g (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 126-135°C. Die NMR-Spektren zeigten, daß es sich um ein 1:1-Gemisch aus 6-endo-7-anti-Dibenzoylbicyclo[3.1.1]heptan (118) und der 6-exo-7-anti-Verbindung 119 handelte, deren Kernresonanzdaten bekannt waren (Kap. XII.2.). Eine vollständige Trennung dieses Gemisches war nicht möglich. Bedingt durch die bessere Löslichkeit von 118 in Methanol konnte ein Gemisch isoliert werden, das 80% 118

und 20% 119 enthielt. Man löste das 1:1-Gemisch aus 118 und 119 in wenig Methanol, kühlte die Lösung mehrere Stunden auf  $-25^{\circ}\text{C}$  und filtrierte vom entstandenen Kristallbrei ab. Die Mutterlauge wurde dann eingeeengt und man erhielt das oben genannte Gemisch.

Die NMR-Daten von 118 wurden aus dem Spektrum eines Gemisches durch Subtraktion der bekannten Daten von 119 erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.35\text{--}2.40$  (m; 8 H, 1-H, 2-H<sub>2</sub>, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H), 3.05 (s; 1 H, endo-7-H), 3.30 (m; 1 H, exo-6-H), 7.20-7.90 (m; 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.84$  (t; C-3), 30.48 (t; C-2, C-4), 39.95 (d; C-1, C-5), 52.25 (d; C-6, C-7), 128.15, 128.45, 132.54 (3 d; Aromaten-C), 135.94 (s; Aromaten-C), 199.91 (s; C=O).

#### Isomerisierungsversuche:

Man löste 0.50 g Natriummethanolat in 5 ml Methanol und gab 100 mg eines 1:1-Gemisches aus 118 und 119 zu. Die Lösung wurde 2 h gerührt, mit 10 ml Wasser hydrolysiert und mit zweimal je 20 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Auszüge über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der farblose, kristalline Rückstand wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Man erkannte ein neues Triplett bei  $\delta = 3.68$ , das den exo-6-H- und endo-7-H-Atomen von 6-endo-7-syn-Dibenzoylbicyclo[3.1.1]heptan (120) zugeordnet wurde. Durch Integration der Signale der 6,7-Protonen konnte angenähert ein Verhältnis von 4:2:1 für 118:119:120 bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 118:  $\delta = 3.05$  (s; endo-7-H), 3.30 (m; exo-6-H).  
119:  $\delta = 3.38$  (s; endo-6-H, endo-7-H).  
120:  $\delta = 3.68$  (t,  $J = 5.5$  Hz; exo-6-H, exo-7-H).

### Reaktion von 58c mit einem Unterschub an McMurry-Reagens

Die Reaktion von 1.70 g (5.60 mmol) 58c mit 0.60 g McMurry-Reagens (3.45 mmol) in 30 ml THF unter den gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben, führte zu 1.30 g eines farblosen, kristallinen Rückstands, der neben 58c nur sehr geringe Mengen an 118 und 119 enthielt.

### 2.2. Reaktion in siedendem THF

Man bereitete aus 1.40 g (8.10 mmol) McMurry-Reagens in 30 ml THF nach der allgemeinen Vorschrift eine Suspension des niederwertigen Titans, gab 0.64 g (2.12 mmol) 58c zu und erhitze 4 d unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen arbeitete man wie in 2.1. beschrieben auf und erhielt nach dem Umkristallisieren aus Methanol 0.25 g (39%) eines Gemisches aus 118 und 119.

## 3. 58a und McMurry-Reagens

### 3.1. Einsatz von 4 Moläquivalenten $\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4$

Man stellte sich nach der allgemeinen Vorschrift aus 3.90 g (22.5 mmol) McMurry-Reagens in 30 ml THF die Suspension des niederwertigen Titans her, tropfte 1.00 g (5.60 mmol) 58a in 10 ml THF zu, rührte 24 h bei Raumtemp. und hydrolysierte mit 40 ml Wasser. Man extrahierte dreimal mit je 100 ml Ether. Um die organische Phase abtrennen zu können, mußte die entstehende Suspension durch Filtration über Glaswolle gebrochen werden. Die gesammelten organischen Anteile wurden mit 50 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung und 50 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand destilliert. Man

erhielt bei 110°C (Bad)/0.001 Torr 150 mg (15%) eines Gemisches aus 6-endo-7-syn-Diacetylbicyclo[3.1.1]heptan (125), 6-endo-7-anti-Diacetylbicyclo[3.1.1]heptan (126) und 6-exo-7-anti-Diacetylbicyclo[3.1.1]heptan (127) im Verhältnis von etwa 2:2:1, das durch NMR-Integration bestimmt wurde.

Die analytischen und spektroskopischen Daten von 125 sind in Kap. XII.1. wiedergegeben.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25-2.20 (m; 8 H, 1-H, 2-H<sub>2</sub>, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H), 2.12 (s; 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.32 (s; 1 H, endo-7-H von 126), 2.65 (t, J = 6 Hz; 2 H, exo-6-H und exo-7-H von 125), 3.00 (m; 3 H, exo-6-H von 126, endo-6-H und endo-7-H von 127).

### 3.2. Einsatz von 0.8 Moläquivalenten TiCl<sub>3</sub>/LiAlH<sub>4</sub>

Man stellte sich nach der allgemeinen Vorschrift aus 1.20 g (8.20 mmol) McMurry-Reagens in 40 ml THF die Suspension des niederwertigen Titans her und tropfte hierzu langsam 2.10 g (11.8 mmol) 58a in 10 ml THF. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt und mit 30 ml Wasser hydrolysiert. Man gab 100 ml Ether zu, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether, wusch die gesammelten organischen Anteile mit 50 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung und 50 ml Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde der Rückstand mit 20 ml Essigester ausgekocht und der Essigester abpipettiert. Nach dem Abkühlen der Essigester-Lösung erhielt man 170 mg (8%) farblose Kristalle vom Schmp. 170-180°C, die ein Gemisch aus 2,3-Bis(1-acetyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-7-yl)-butan-2,3-diol (128) und 2,3-Bis(1-acetyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-7-yl)-2,3-epoxybutan (129) sein könnten. Eine Trennung und genaue Charakterisierung des Produkts war nicht möglich. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum dieses Gemisches war nicht eindeutig zu interpretieren.

IR (KBr): 3440, 2950, 2875, 1675, 1235, 1080.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.05 (s; 6 H,  $\text{CH}_3$  von 128), 1.18-1.90 (m; 24 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$  von 128 und 129), 2.20 (s; 12 H, Acetyl- $\text{CH}_3$  von 128 und 129), 2.30 (s; 6 H, Epoxy- $\text{CH}_3$  von 129), 2.90, 3.20 (2 m; 8 H, 2-H, 6-H von 128 und 129), 4.55 (s; 2 H, O-H von 128).

MS (70 eV):  $m/e$  = 358 ( $\text{M}^+$ , 1%), 340 (2), 315 (25), 297 (28), 257 (35), 197 (20), 123 (35), 105 (20), 91 (35), 81 (20), 79 (30), 43 (100).

#### 4. 58c und Lithiumaluminiumhydrid

Zu einer Lösung von 272 mg (0.90 mmol) 58c in 10 ml THF wurden unter Eiskühlung 260 mg (4.20 mmol) festes  $\text{LiAlH}_4$  zugegeben. Man ließ die Mischung bei  $0^\circ\text{C}$  weitere 3 h rühren, gab anschließend 10 ml Ether zu und tropfte dann langsam eine gesättigte Natriumsulfatlösung zu, bis sich ein fester Niederschlag bildete, von dem abfiltriert werden konnte. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Man konnte neben der Ausgangsverbindung 58c die beiden Reduktionsprodukte 37c und 73 identifizieren, nicht dagegen 119. Auf eine Trennung wurde verzichtet.

#### XIV. Epoxidierung von 57b

0.50 g (10.4 mmol) einer Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl wurden mit Petrolether von den öligen Anteilen befreit. Anschließend nahm man das feste Natriumhydrid in 10 ml DMSO auf und gab während 20 min hierzu in kleinen Portionen 2.42 g (11.0 mmol) Trimethyloxosulfoniumiodid <sup>125</sup>). Man ließ die Mischung weitere 60 min bei Raumtemp. rühren und tropfte dann 2.15 g (10.0 mmol) 57b in 5 ml DMSO zu. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. erhitze man die Mischung 20 min auf 55°C. Nach dem Abkühlen hydrolysierte man den Ansatz unter Eiskühlung mit 10 ml Eiswasser und extrahierte das organische Material dreimal mit je 50 ml Ether. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit 10 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung und zweimal mit je 15 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Kurzwegdestillation bei 75°C (Bad)/0.001 Torr 190 mg eines gelben Öls, das neben etwas unbekanntem Material 1-(7-Bromtricyclo-[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-1-methyloxiran (139) enthält. (Ausbeute an 139 ca. 8%). Eine Reinigung von 139 war nicht möglich.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.20-1.80 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 2.20 (s; 3 H, -CH<sub>3</sub>), 2.70 (s; 2 H, 9-H<sub>2</sub>), 3.58 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.99 (q; -CH<sub>3</sub>), 19.55 (t; C-4), 20.42 (t; C-3, C-5), 27.25 (s; C-7), 32.10 (s; C-1), 44.50 (t; C-9), 52.54 (d, J = 160 Hz; C-2, C-6), 61.88 (s; C-8). Die Zuordnung ist nicht gesichert, weil 139 nicht von polymerem Material abgetrennt werden konnte.

MS (70 eV): m/e = 230, 228 (M<sup>+</sup>, 5%), 201, 199 (10), 149 (100), 135 (30), 121 (35), 105 (13), 91 (45), 79 (40), 67 (30), 55 (25), 43 (95).

XV. Versuch der Darstellung von Bicyclo[1.1.0]but-1-ylcarbinyl-p-toluolsulfonaten

a) 0.25 g (5.20 mmol) Natriumhydrid in Mineralöl wurden vom Mineralöl befreit und mit 5 ml Ether versetzt. Dann tropfte man hierzu langsam 0.81 g (4.00 mmol) 39a in 5 ml Ether, ließ 2 h bei Raumtemp. rühren, kühlte die Mischung auf 0°C ab, gab langsam zum Ansatz 0.75 g (4.00 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid und hielt ihn weitere 2 h bei 0°C. Anschließend hydrolysierte man die Reaktionsmischung mit 10 ml Eiswasser, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige dreimal mit je 10 ml gekühltem Ether, trocknete die gesammelten organischen Anteile über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rückstands erkannte man geringe Anteile der Ausgangsverbindung 39a neben großen Anteilen an polymerem Material.

b) Man löste 1.52 g (7.00 mmol) 39b in 5 ml Pyridin und kühlte die Lösung auf 0°C ab. Anschließend gab man in kleinen Portionen 1.30 g (7.00 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid zu und bewahrte die Reaktionsmischung 8 h bei -5°C auf. Man hydrolysierte den Ansatz mit 5 ml Eiswasser, gab 15 ml eisgekühlten Ether zu und trennte die organische Phase ab. Diese wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rückstands enthielt keine spezifischen, auf das erwartete Produkt weisende Signale.

Der gleiche Versuch wurde auch mit 1.42 g (7.00 mmol) 39a durchgeführt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts erkannte man neben polymerem Material geringe Anteile der Ausgangsverbindung.

XVI. Darstellung von 7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-ylcarbinylchloriden

1. Synthese von 152

6.00 g (27.7 mmol) 39b wurden in 90 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Man gab hierzu 10.9 g (41.6 mmol) Triphenylphosphin und erhitze die Reaktionsmischung 12 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen fügte man 20 ml Pentan zu und filtrierte den Niederschlag ab. Das klare Filtrat wurde 3 h bei -18°C aufbewahrt. Anschließend dekantierte man die überstehende Lösung vom Niederschlag ab und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Die Destillation des öligen Rückstands lieferte 5.00 g (74%) 1-Brom-7-(1-chlorethyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (152) vom Sdp. 36-39°C/0.001 Torr. 152 färbte sich bei Raumtemp. sofort gelb und mußte unter Stickstoff bei -18°C aufbewahrt werden. In CDCl<sub>3</sub> bildeten sich sofort olefinische Umlagerungsprodukte.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.12 (m; 6 H, 3-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 1.35 (d, J = 6 Hz; 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.53 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 4.18 (q, J = 6 Hz; 1 H, 8-H).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 19.54, 19.63, 20.35 (3 t; C-3, C-4, C-5), 23.26 (q; CH<sub>3</sub>), 26.93 (s; C-7), 28.86 (s; C-1), 46.67, 48.67 (2 d; C-2, C-6), 57.37 (d; C-8).

MS (70 eV): m/e = 236, 234 (M<sup>+</sup>, 40%), 201, 199 (32), 173, 171 (41), 155 (30), 119 (66), 91 (100), 79 (45), 57 (35), 41 (55).

|                                     |              |        |
|-------------------------------------|--------------|--------|
| C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> BrCl | Ber. C 45.90 | H 5.11 |
|                                     | Gef. C 49.50 | H 5.62 |

## 2. Darstellung von 153

7.50 g (36.9 mmol) 39a wurden in 130 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Man gab hierzu 15.0 g (57.3 mmol) Triphenylphosphin und erhitze die Mischung 12 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen versetzte man die Reaktionsmischung mit 50 ml Pentan und filtrierte vom voluminösen weißen Niederschlag ab. Das klare Filtrat wurde in einem Trockeneis-Dewar-Gefäß 2 h bei einer Temp. von  $-78^{\circ}\text{C}$  gehalten und anschließend vom Niederschlag abdekantiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation des Rohöls bei  $35^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr 6.50 g (79%) 1-Brom-7-chlormethyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (153) als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.42 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 2.75 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 3.88 (s; 2 H, 8- $\text{H}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.48 (t; C-3, C-5), 20.05 (t; C-4), 21.80 (s; C-7), 27.08 (s; C-1), 44.50 (t; C-8).

MS (70 eV):  $m/e$  = 222, 220 ( $\text{M}^+$ , 7%), 187, 185 (15), 159, 157 (10), 141 (15), 105 (100), 91 (50), 79 (64), 77 (55), 65 (14), 51 (35).

$\text{C}_8\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$       Ber. 219.96545      Gef. 219.965 (MS)

Bei der Umsetzung von 31a oder 31b mit Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff in der oben beschriebenen Weise isolierte man nur olefinisches Material, dessen Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

## XVII. Versuche zu Darstellung von Tetracyclo- [5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan (14)

### 1. Metallreduktionen

#### 1.1. Umsetzungen mit Natrium

Ein Dreihalskolben wurde mit Tropftrichter und Stickstoffzuleitung versehen und über die dritte Öffnung über eine Glasbrücke mit einer Trockeneis/Aceton gekühlten Vorlage verbunden, an die Vak. angelegt werden konnte. Man legte 1.50 g (65.2 mmol) Natrium in 30 ml Triethylenglykoldimethylether (Triglyme) vor und beschickte den Tropftrichter mit 2.00 g (9.20 mmol) 152 in 5 ml Triglyme. Anschließend legte man an die Apparatur Vak. an und erhitze das Triglyme auf etwa 110°C, bis das Natrium geschmolzen war. Man kühlte die Mischung unter heftigem Rühren auf die gewählte Temp. ab und tropfte unter kräftigem Rühren während 60 min die Lösung von 152 in Triglyme zu. Reaktionsprodukte sollten in der Kühlfalle aufgefangen werden. Als Reaktionstemp. wurden 85°C, 100°C, 110°C und 125°C gewählt. In der Kühlfalle konnten einige Tropfen einer Flüssigkeit aufgefangen werden, bei der es sich hauptsächlich um Triglyme handelte, wie aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Vergleichsspektrum von Triglyme zu ersehen war. Man fand keine Hinweise für 8-Methyltetracyclo[5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan (154).

Diese Versuchsreihe wurde auch mit 153 in derselben Weise durchgeführt. Man fand in der Kühlfalle keine Hinweise auf für Vorliegen von 14.

#### 1.2. Umsetzung von 153 mit einer Natrium/Kalium-Legierung

Die Natrium/Kalium-Legierung wurde nach Literaturvorschrift <sup>133)</sup> hergestellt. Man bereitete eine flüssige Legierung aus 0.20 g (8.69 mmol) Natrium und 1.69 g (43.5 mmol) Kalium (Natrium/Kalium = 1:5) und versetzte diese

mit 50 ml Ether. Anschließend tropfte man hierzu langsam 1.32 g (6.50 mmol) 153 in 5 ml Ether und erhitzte 3 h unter Rückfluß oder ließ den Ansatz 4 h bei Raumtemp. rühren. Bei den Umsetzungen wurden in gleicher Weise aufgearbeitet. Man dekantierte vom Niederschlag vorsichtig ab und entfernte das Lösungsmittel im Vak. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstands zeigte keine Hinweise für 14, deutete indes vielmehr auf Produkte, die die Bicyclobutan-Einheit nicht mehr enthielten.

## 2. Reaktionen von 153 mit tert-Butyllithium

### 2.1. Synthese von 155

In einer Mischung aus 30 ml Pentan und 20 ml Ether löste man 1.00 g (4.52 mmol) 153 und kühlte dann die Lösung auf  $-35^\circ\text{C}$  ab. Anschließend tropfte man hierzu im Laufe von 5 min 7.00 ml (10.0 mmol) t-BuLi in Pentan, ließ den Ansatz weitere 10 min bei dieser Temp. rühren und dann innerhalb von 30 min auf  $0^\circ\text{C}$  kommen. Man hydrolysierte den Kolbeninhalt mit 5 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, wusch diese zweimal mit je 5 ml Wasser und trocknete die organischen Anteile über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation des öligen Rückstands bei  $55^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr 260 mg (35%) 1-tert-Butyl-tricyclo[4.2.0.0<sup>2,7</sup>]octan (155).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (s; 9 H, t-Bu), 1.25 (s; 2 H, 8- $\text{H}_2$ ), 1.65 (m; 6 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 2.27 (m; 3 H, 2-H, 6-H, 7-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 17.82 (t; C-4), 22.03 (t; C-3, C-5), 27.69 (q;  $\text{CH}_3$ ), 28.54 (d; C-2, C-6), 32.20 (s; C- $\text{CH}_3$ ), 42.66 (t; C-8), 53.49 (s; C-1), 54.75 (d; C-7).

MS (70 eV): m/e = 164 ( $M^+$ , 5%), 162 (5), 149 (25), 121 (15), 107 (50), 93 (35), 79 (70), 57 (100), 41 (30).

$C_{12}H_{20}$       Ber. 164.1565      Gef. 164.154 (MS).

Die weitere Destillation des Rohprodukts der oben beschriebenen Reaktion bei 165°C (Bad)/0.001 Torr lieferte ein Kondensat, dessen  $^1H$ -NMR-Spektrum keine definierten Verbindungen erkennen ließ. Massen- und  $^1H$ -NMR-Spektrum des verbliebenen Rückstands sprachen für das Vorliegen 7,7'-Di-tert-butyl-1,1'-bi(tricyclo[4.2.0.0<sup>2,7</sup>]octan) (156).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (s; 18 H, t-Bu), 1.25 (s; 4 H, 8-H<sub>2</sub>, 8'-H<sub>2</sub>), 1.58 (m; 12 H, 3-H<sub>2</sub>, 3'-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>), 2.12 (m; 4 H, 2-H<sub>2</sub>, 2'-H<sub>2</sub>, 6-H<sub>2</sub>, 6'-H<sub>2</sub>).

MS (70eV): m/e = 326 ( $M^+$ , 5%), 269 (8), 213 (10), 171 (15), 163 (15), 107 (30), 91 (45), 57 (100).

#### Aufarbeitung mit Methyljodid:

Führte man die oben beschriebene Reaktion mit 1.00 g (4.52 mmol) 153 und 10 mmol t-BuLi durch, gab nach dem Auftauen des Reaktionsguts auf -5°C 1.00 g (7.05 mmol) Methyljodid in 3 ml Ether hinzu, ließ weitere 30 min bei Raumtemp. rühren und arbeitete wie oben beschrieben auf, so isolierte man nach der Destillation bei 55°C (Bad)/0.001 Torr 200 mg (27%) 155. Man fand keine Hinweise für das Vorliegen von 1-tert-Butyl-7-methyltricyclo[4.2.0.0<sup>2,7</sup>]octan (159b).

#### Aufarbeitung mit Deuteriumoxid:

Nach der Aufarbeitung des allgemein für die Darstellung von 155 beschriebenen Ansatzes mit Deuteriumoxid fanden sich keine Hinweise für 1-tert-Butyl-[7-D]-tricyclo[4.2.0.0<sup>2,7</sup>]octan (159c).

## 2.2. Tiefemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Versuch

0.14 ml (0.22 mmol) t-BuLi in Pentan wurden im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Anschließend löste man den Rückstand in 0.30 ml [ $\text{d}_{12}$ ]-Cyclohexan und gab die Lösung in ein ausgeheiztes NMR-Röhrchen. Man fügte hierzu weitere 0.20 ml [ $\text{d}_6$ ]-Ether und kühlte den Inhalt mit flüssigem Stickstoff ab. Aus einer Spritze wurden 0.22 ml (0.10 mmol) 153 auf die gefrorene Mischung gegeben. Das NMR-Röhrchen wurde bei 0.001 Torr evakuiert und abgeschmolzen. Kurz vor Beginn der  $^1\text{H}$ -NMR-Messung stellte man das NMR-Röhrchen für 1 min in ein Kühlbad der Temp.  $-35^\circ\text{C}$ . Die  $^1\text{H}$ -NMR-Messung wurde bei einer Probenkopftemp. von  $-35^\circ\text{C}$  durchgeführt. Man erkannte sofort das Auftreten eines Multipletts bei  $\delta = 2.80$  und eines Singulets bei  $\delta = 1.55$ , die 14 zugeschrieben werden konnten. Bei langsamer Erwärmung der Probe auf  $-10^\circ\text{C}$  stellte man keine Zunahme der Intensitäten der oben genannten Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums fest.

### Zugabe von Brom zur Probe:

Nach Zugabe eines Tropfens Brom zu der oben erwähnten NMR-Probe von 14 verschwanden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sofort die Signale bei  $\delta = 2.80$  und  $\delta = 1.55$  von 14. Das Massenspektrum dieser Probe sprach für die Addition von zwei Brommolekülen an 14 unter Bildung von Produkten der Summenformel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_4$ .

MS (70 eV):  $m/e = 430, 428, 426, 424, 422$  ( $\text{M}^+$ ; typische Aufspaltung einer Tetrabromverbindung, 1%), 349, 347, 345, 343 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ , 5), 267, 265, 263 ( $\text{M}^+ - 2 \text{ Br}$ , 25), 187, 185 ( $\text{M}^+ - 3 \text{ Br}$ , 20), 105 (100), 91 (50).

### 2.3. Synthese von 14

In einer Mischung aus 30 ml Pentan und 20 ml Ether löste man 1.00 g (4.52 mmol) 153 und kühlte dann die Lösung auf  $-35^{\circ}\text{C}$  ab. Anschließend tropfte man hierzu im Laufe von 5 min 4.00 ml (5.80 mmol) t-BuLi in Pentan, ließ die Mischung weitere 10 min bei dieser Temp. rühren und dann auf  $0^{\circ}\text{C}$  kommen. Man hydrolysierte den Ansatz mit 5 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, wusch diese zweimal mit je 5 ml Wasser und trocknete die organischen Anteile bei  $0^{\circ}\text{C}$  über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. verblieben 145 mg nahezu reines 14 (30%). Eine weitere, verlustreiche Reinigung gelang durch präparative Gaschromatographie mit einer 4 m Säule, 20% Silicon GE SE-30/Kieselgur, Säulentemp.  $65^{\circ}\text{C}$ , Retentionszeit 14 min. 14 polymerisierte im Reinzustand an Luft sehr schnell zu einem in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und anderen Lösungsmitteln unlöslichen weißen Festkörper.

IR (Pentan): 1190, 1115, 1060, 815, 675,  $595\text{ cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.05\text{--}1.28$  (m; 4 H, 3- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 1.35-1.63 (m mit s bei 1.55; 4 H, 4- $\text{H}_2$ , 8- $\text{H}_2$ ), 2.75 (m; 2 H, 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.42$  (s; C-1, C-7), 18.94 (t; C-4), 20.81 (t; C-3, C-5), 66.55 (t;  $J(^{13}\text{C}\text{--}^1\text{H}) = 162\text{ Hz}$ , C-8), 86.51 (d;  $J(^{13}\text{C}\text{--}^1\text{H}) = 159\text{ Hz}$ , C-2, C-6).

MS (70 eV):  $m/e = 106$  ( $\text{M}^+$ , 40%), 91 (100), 78 (55), 65 (20), 51 (30), 39 (35).

## Thermische Stabilität von 14

Eine Lösung von ca. 30 mg 14 in 0.5 ml  $C_6D_6$  wurde unter Vak. in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen. Dieses wurde anschließend in ein Ölbad der Temp.  $105^{\circ}C$  gehängt. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum wurde nach regelmäßigen Abständen aufgenommen. Man stellte fest, daß auch nach 45 min bei  $105^{\circ}C$  noch keine Veränderung des  $^1H$ -NMR-Spektrums des Röhrcheninhalts zu erkennen war.

### 3. Reaktion von 153 mit BuLi

#### 3.1. Darstellung von 14

In einer Mischung aus 15 ml Pentan und 10 ml Ether löste man 0.50 g (2.35 mmol) 153 und kühlte die Lösung auf  $-35^{\circ}C$  ab. Anschließend tropfte man hierzu langsam 1.75 ml (2.60 mmol) BuLi, rührte die Reaktionsmischung weitere 20 min bei dieser Temp. und ließ sie dann auf  $0^{\circ}C$  kommen. Der Ansatz wurde mit 5 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 5 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Lösungsmittel und n-Butylbromid wurden im Vak. abgezogen. Der Rückstand (150 mg = 60%) bestand fast ausschließlich aus 14. Zur weiteren Reinigung nahm man den Rückstand in 2 ml  $C_6D_6$  auf und destillierte alle bis  $35^{\circ}C$  (Bad)/0.1 Torr flüchtigen Anteile in eine Trockneis/Aceton gekühlte Falle. Diese Lösung von 14 in  $C_6D_6$  konnte dann spektroskopiert und anhand der Daten von 2.3. identifiziert werden. Als weitere, verlustreiche Reinigung erfolgte die präparative Gaschromatographie, wie in 2.3. beschrieben.

### Einsatz von einem Überschuß an BuLi

Führte man den oben beschriebenen Ansatz mit 0.50 g (2.35 mmol) 153 und einem Überschuß BuLi (5.25 ml = 7.80 mmol) unter den gleichen Bedingungen durch und arbeitete entsprechend auf, so isolierte man 140 mg (56%) 14. Man fand keine Hinweise für ein Additionsprodukt von BuLi an 14.

### 3.2. Reaktion von 14 mit Thiophenol

50 mg (0.47 mmol) 14 wurden in 5 ml Ether gelöst und unter Luftzutritt mit 70 mg (0.65 mmol) Thiophenol versetzt. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt. Überschüssiges Thiophenol wurde durch zweimaliges Ausschütteln mit je 10 ml 2 N Natronlauge entfernt. Die organische Phase wurde mit 10 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. verblieben 89 mg (89%) 1-Phenylthiotri-cyclo[4.2.0.0<sup>2,7</sup>]octan (165).

### Alternative Vorschrift zur Synthese von 165

In 15 ml Pentan und 10 ml Ether löste man 0.50 g (2.35 mmol) 153 und kühlte die Lösung auf -35°C ab. Anschließend tropfte man hierzu langsam 1.75 ml (2.60 mmol) BuLi in Hexan, ließ den Ansatz 30 min bei -35°C rühren und dann auf 0°C kommen. Die bei 0°C/0.1 Torr flüchtigen Anteile wurden in einer Trockeneis/Aceton-gekühlten Falle aufgefangen. Nachdem das kondensierte Material Raumtemp. angenommen hatte, versetzte man es mit ca. 260 mg (2.35 mmol) Thiophenol unter Luftzutritt und ließ die Mischung 14 h rühren. Überschüssiges Thiophenol wurde dann durch dreimaliges Extrahieren mit 2 N Natronlauge entfernt, die organische Phase mit 20 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation des Rohproduktes bei 145°C (Bad)/0.001 Torr 280 mg (55%) 165 als hellgelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45\text{--}1.75$  (m mit s bei 1.63; 8 H, 3- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ , 8- $\text{H}_2$ ), 2.43 (m; 2 H, 2-H, 6-H), 2.58 (s; 1 H, 7-H), 7.05-7.42 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.06$  (t; C-4), 20.65 (t; C-3, C-5), 30.65 (d; C-7), 48.39 (s; C-1), 49.68 (t; C-8), 58.06 (d; C-2, C-6), 126.77, 128.25, 133.56 (3 d; Aromaten-C), 133.60 (s; Aromaten-C).

MS (70 eV):  $m/e = 216$  ( $\text{M}^+$ , 15%), 187 (5), 139 (15), 107 (100), 91 (85), 79 (65), 70 (20), 68 (22), 57 (85), 41 (55).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}^{32}\text{S}$ : Ber. 216.09727 Gef. 216.096 (MS).

### XVIII. Synthesewege zu Tricyclo[1.1.1.0<sup>1,3</sup>]pentan (11)

#### 1. Darstellung von 167

In einem 250-ml-Dreihalskolben wurden 10.0 g (80.0 mmol) 3-Chloro-2-chloromethyl-1-propen (166), 20.0 g (80.0 mmol) Bromoform, 0.2 g Phenyltrimethylammoniumchlorid, 20 ml Methylenchlorid und 0.2 ml Ethanol vorgelegt. Unter sehr heftigem Rühren (Magnetrührer und KPG-Rührer) wurden dann innerhalb von 30 min 20 ml einer 50proz. Natronlauge bei Raumtemp. zur Reaktionsmischung getropft. Die farblose Lösung ging dabei in eine braune Suspension über. Nach 15 h heftigem Rühren wurde die Reaktionsmischung auf 250 ml Wasser geschüttet. Man gab 100 ml Ether zu, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige fünfmal mit je 50 ml Ether, wusch die organischen Anteile mit 50 ml Wasser und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte die Destillation bei 95°C (Bad)/0.001 Torr 9.50 g (40%) 1,1-Dibromo-2,2-dichloromethylcyclopropan (167), das in der Vorlage als farblose Kristallmasse vom Schmp. 45-46°C ausfiel.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.80$  (s; 2 H,  $3\text{-H}_2$ ),  $3.91$  (s; 4 H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.02$  (s; C-2),  $33.89$  (t; C-3),  $35.20$  (s; C-1),  $47.58$  (t;  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ).

MS (70 eV):  $m/e = 296$  ( $\text{M}^+$ ,  $\text{Br}_2\text{Cl}_2$ -typisches Auftauchen von Isotopen-Satelliten, 1%), 247 ( $\text{Br}_2\text{Cl}$ , 90), 217 (40), 186 (27), 137, 135 (100), 100 (45), 75 (35), 65 (30), 51 (25).

|                                              |              |        |
|----------------------------------------------|--------------|--------|
| $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2\text{Cl}_2$ | Ber. C 20.25 | H 2.04 |
|                                              | Gef. C 20.68 | H 2.27 |

## 2. Reaktion von 167 mit t-BuLi

In einer Mischung aus 60 ml Pentan und 40 ml Ether wurden 2.00 g (6.70 mmol) 167 gelöst und die Lösung anschließend auf  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dann tropfte man hierzu während 10 min 20.0 ml (30.0 mmol) t-BuLi in Pentan, rührte die Mischung noch weitere 30 min bei  $-50^\circ\text{C}$  und ließ sie sich dann innerhalb von 2 h auf  $-10^\circ\text{C}$  aufwärmen. Der Ansatz wurde mit 30 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die gesammelten organischen Anteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurden alle bis  $45^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr flüchtigen Anteile in eine Trockeneis/Aceton gekühlte Vorlage gezogen. Die Erhöhung der Badtemp. auf  $55\text{-}65^\circ\text{C}$  lieferte in der gekühlten Vorlage neben einer geringen Menge einer öligen Substanz am Boden der Vorlage 185 mg einer Substanz, die am Rande der Vorlage als farblose Kristalle anfiel und vorsichtig herausgekratzt werden konnte. Diese Kristalle begannen bei Raumtemp. langsam zu schmelzen. Es handelte sich um 3,3'-Di-tert-butyl-1,1'-bis(bicyclo[1.1.1]pentan) (170). Die Ausbeute betrug 23%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (s; 18 H; t-Bu), 2.05 (s; 12 H, 2-H<sub>2</sub>, 2'-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 4'-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>, 5'-H<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 26.48 (q; CH<sub>3</sub>), 31.10 (s; C-CH<sub>3</sub>), 37.81 (s; C-1, C'-1), 49.68 (s; C-3, C'-3), (Zuordnung von C-1 und C-3 nicht gesichert), 55.49 (d; C-2, C-2', C-4, C-4', C-5, C-5').

MS (70 eV): m/e = 346 ( $\text{M}^+$ , fehlt), 289 ( $\text{M}^+$  - t-Bu, 2%), 123 (80), 107 (100), 91 (35), 57 (47).

$\text{C}_9\text{H}_{15}$  (Fragment von 170)      Ber. 123.11737  
Gef. 123.116      (MS).

Aus der ersten Fraktion der oben beschriebenen Destillation konnten 65 mg einer Verbindung durch präparative Gaschromatographie (4 m Säule, 20% Silicon GE SE-30/Kieselgur, Säulentemp. 55°C, Retentionszeit 15 min) gewonnen werden. Dieser Substanz könnte die Struktur von 1-tert-Butylbicyclo[1.1.1]pentan (169) zukommen.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (s; 9 H, t-Bu), 1.55 (s; 6 H, 2-H<sub>2</sub>, 4-H<sub>2</sub>, 5-H<sub>2</sub>), 2.38 (s; 1 H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.87 (q; CH<sub>3</sub>), 30.05 (d; C-3), 35.01 (s; C-CH<sub>3</sub>), 46.58 (t; C-2, C-4, C-5), 51.67 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 124 ( $\text{M}^+$ , 100%), 123 (35), 110 (65), 109 (25), 107 (20), 91 (30), 57 (45), 41 (30).

### 3.      Reaktion von 167 mit BuLi: Darstellung von 171

Man löste 2.00 g (6.70 mmol) 167 in 30 ml Pentan und 20 ml Ether und kühlte die Lösung auf -50°C ab. Dann tropfte man während 10 min 9.35 ml (14 mmol) BuLi in Hexan zu und ließ die Mischung weitere 30 min bei dieser

Temp. rühren. Man ließ den Kolbeninhalt innerhalb von 60 min auf  $-10^{\circ}\text{C}$  kommen und hydrolysierte die gelbe Suspension mit 30 ml Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die gesammelten organischen Anteile wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend zog man alle bis  $25^{\circ}\text{C}$  flüchtigen Anteile im Vak. in eine Trockeneis/Aceton-gekühlte Falle. Man ließ den Inhalt der Falle auf Raumtemp. kommen und gab unter Luftzutritt 0.71 g (8.00 mmol) Thiophenol zu. Der Ansatz wurde 15 h gerührt und anschließend mit 20 ml 2 N Natronlauge versetzt. Man trennte die organische Phase ab, wusch sie mit 20 ml 2 N Natronlauge und 20 ml Wasser und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. wurde das n-Butylbromid durch Erhöhung der Badtemperatur auf  $45^{\circ}\text{C}/15$  Torr abgezogen. Der Rückstand bestand aus nahezu reinem 1-Phenylthiobicyclo[1.1.1]pentan (171). Die Ausbeute betrug 400 mg (34% bezogen auf 167).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.90$  (s; 6 H, 2- $\text{H}_2$ , 4- $\text{H}_2$ , 5- $\text{H}_2$ ), 2.65 (s; 1 H, 3-H), 7.10-7.30 (m; 5 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.62$  (d;  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 169.7$  Hz, C-3), 45.62 (s; C-1), 53.95 (t;  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 147.5$  Hz, C-2, C-4, C-5), 127.30, 128.61, 133.39 (3 d; Aromaten-C), 134.10 (s; Aromaten-C).

MS (70 eV):  $m/e = 176$  ( $\text{M}^+$ , 50%), 135 (70), 110 (100), 99 (14), 91 (40), 85 (30), 77 (15), 67 (85), 41 (45).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}^{32}\text{S}$  Ber. 176.06597 Gef. 176.067 (MS).

#### 4. Darstellung von 11

Man kondensierte in einen 100 ml Dreihalskolben mit Trockeneis-Rückflußkühler 50 ml Dimethylether ein. Darin löste man 2.00 g (6.70 mmol) 167 und hielt die Lösung auf einer Temp. von  $-50^{\circ}\text{C}$ . Man tropfte 14.0 mmol BuLi, gelöst in 5 ml Benzol, langsam zu und ließ die Mischung weitere 30 min bei  $-50^{\circ}\text{C}$  rühren. Anschließend ließ man die dunkle Suspension innerhalb von 45 min auftauen und kondensierte alle bei Raumtemp. flüchtigen Anteile in eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage (Vorlage I). Die Lösung in der Vorlage wurde dann auf eine Temp. von  $-10^{\circ}\text{C}$  gebracht und man kondensierte alle bei dieser Temp. flüchtigen Anteile langsam über eine auf  $-5^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage (Vorlage II) ab, um den Dimethylether weitgehend zu entfernen, ohne daß zuviel von 11 mitgeschleppt wurde. Gegen Ende der Umkondensation wurden letzte Reste in Vorlage I durch einen leichten Stickstoffstrom entfernt. Die Rückstände in beiden Vorlagen wurden dann in wenig  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und spektroskopiert. 11 wurde anhand der bekannten NMR-Daten <sup>16)</sup> identifiziert. In Vorlage I lag 11 neben Benzol, n-Butylbromid und Dimethylether vor, in Vorlage II neben Dimethylether und geringen Mengen an Benzol. Die Gesamtausbeute betrug etwa 80 mg (20-30%) an 11.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.75$  (s; Methylen-Brücken).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.17$  (s; C-1, C-3), 73.83 (t; C-2, C-4, C-5).

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Durch Umsetzung des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yllithiums (26) mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd und Propylenoxid konnten die Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-ylcarbinole 31a-c und 32 synthetisiert werden. Diese Alkohole wurden durch Umsatz mit zwei Äquivalenten Butyllithium in die dilithiierten Verbindungen 35a-c und 36 übergeführt. Die nachfolgenden Reaktionen mit p-Tolylsulfonylbromid lieferten die Bromtricycloheptylcarbinole 39a,b und 40, mit Chlorameisensäure-methylester die Hydroxyester 41 und 42, mit Acetaldehyd, Benzaldehyd und Propylenoxid die Dicarbinole 37a-c und 38 als Diastereomengemische.
2. Die Reaktion der "Dianionen" 35a und 35b mit festem Kohlendioxid lieferte in mäßigen Ausbeuten die Hydroxycarbonsäuren 45a und 45b, die sich als instabil gegenüber Mineralsäuren erwiesen. Beim Versuch der Darstellung der Tricycloheptan-hydroxycarbonsäure 45b isolierte man meist das Norcaran 50 als Produkt der säurekatalysierten Wasser-Addition an 45b. Versuche, aus 45a bzw. 45b die Oxa[3.1.1]-propellane 46a bzw. 46b zu synthetisieren, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Die Umsetzung des Tricycloheptyllithiums 26 mit Kohlendioxid-Gas lieferte in brauchbaren Ausbeuten das Ditricycloheptyl-keton 53.
3. Durch Oxidation der Tricycloheptyl-dicarbinole 37a-c mit Chromtrioxid in Pyridin konnten die entsprechenden Diketone 58a-c erhalten werden. Das Bromcarbinol 39b konnte so zum Bromketon 57b, der Hydroxyester 41 zum Ketoester 57c oxidiert werden, ohne daß elektrophil katalysierte Umlagerungsreaktionen zu beobachten waren. Die Oxidation der Dicarbinole 37a-c mit Silber(I)-carbonat lieferte die Hydroxy-

ketone 70-73. Die Gasphasenthermolyse des 1,7-Diacetyltricycloheptans 58a bei 400°C führte quantitativ zum Bicyclohepten 66.

4. Die Umsetzung der 1,7-Diacetyltricycloheptane 58a-c mit Kalium-tert-butylat in Dimethylsulfoxid führte in einer komplexen Umlagerungsreaktion zu den Tetrahydronaphtho-1,4-chinonen 82, 83 und 84. Diese konnten auch durch Einsatz des Dimsylanions 85 aus den Diketonen 58a-c synthetisiert werden. Ein plausibler Mechanismus für die Bildung der Chinone wird vorgeschlagen.
5. Aus den Diketonen 58a und 58c erhielt man durch Reaktion mit Triphenylphosphoniummethyld 106 die Diene 103a,b. Die Bis-Wittig-Reaktion von 58c mit dem Bis-Ylid 98 führte in sehr geringer Ausbeute zum [5.1.1]Propelladien 104b.
6. Versuche, mit Hilfe der McMurry-Reaktion zu inter- bzw. intramolekularen Kupplungsprodukten der Diketone 58a und 58c zu gelangen, schlugen fehl. Man isolierte stattdessen bei der Umsetzung von 58a bzw. 58c mit Titantrichlorid/Lithiumaluminiumhydrid (2:1) Stereoisomerengemische der 6,7-Diacetylnorpinane 118-120 bzw. 125-127, die durch Reduktion der Zentralbindung der Tricycloheptane 58a,c entstanden sein mußten.
7. Die Reduktion der Zentralbindung im Dibenzoyltricycloheptan 58c mit Aluminiumamalgam führte ausschließlich zum exo-anti-Norpinan 119, die Reduktion im Falle des Diacetyltricycloheptans 58a lieferte in hoher Stereoselektivität das endo-syn-Norpinan 125.

8. Mit Hilfe der Appel-Reaktion konnten aus den Bromtricyclo-[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-ylcarbinolen 39a,b die entsprechenden Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-ylcarbinylchloride 152 und 153 dargestellt werden, die als Vorstufen zur Synthese der [1.1.1]Propellane 154 bzw. 14 dienen sollten.
9. Die Umsetzung des Dihalogenids 153 mit 2.2 Äquivalenten tert-Butyllithium lieferte das Tricyclooctan 155, das als Addukt von tert-Butyllithium an das [1.1.1]Propellan 14 aufgefaßt werden mußte. Das [1.1.1]Propellan 14 wurde durch Reaktion von 1.3 Äquivalenten tert-Butyllithium mit 153 erhalten. Bei Verwendung von Butyllithium als Organolithium-Base konnte 14 in einer Ausbeute von bis zu 60% synthetisiert werden. 14 war bis 105°C stabil. Die radikalische Addition von Thiophenol an 14 führte quantitativ zum Thioether 165.
10. Die Dibromcarben-Addition an 3-Chloro-2-(chloromethyl)-1-propen (166) lieferte das Cyclopropan 167. Bei der Reaktion von 167 mit tert-Butyllithium konnte 170, ein Kupplungsdimeres des tert-Butyl-Addukts an das [1.1.1]-Propellan 11, 169, isoliert werden. 11 konnte durch Reaktion von 167 mit Butyllithium synthetisiert werden. Es wurde anhand der Literatur-NMR-Daten und durch das Thio-phenoladdukt 171 identifiziert.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. D.Ginsburg, Propellanes, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
2. J.F.Liebman und A.Greenberg, Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978, S.344.
3. D.Ginsburg, [m.n.1] Propellanes, noch unveröffentlicht.
4. K.B.Wiberg, J.E.Hiatt und G.J.Burgmaier, Tetrahedron Lett. 1968, 5855.
5. K.B.Wiberg, G.J.Burgmaier, K.W.Shen, S.J.LaPlaca, W.C.Hamilton und M.D.Newton, J.Am.Chem.Soc. 94, 7402 (1972).
6. K.B.Wiberg, G.B.Ellison und J.J.Wendoloski, J.Am.Chem.Soc. 98, 1212 (1976).
7. K.B.Wiberg, Acc.Chem.Res. 17, 379 (1984).
8. U.Szeimies-Seebach und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 100, 3966 (1978).
9. U.Szeimies-Seebach, A.Schöffner, R.Römer und G.Szeimies, Chem.Ber. 114, 1773 (1977).
10. G.Szeimies, J.Harnisch und O.Baumgärtl, J.Am.Chem.Soc. 99, 5183 (1977).
11. H.-G.Zoch, G.Szeimies, R.Römer und R.Schmitt, Angew.Chem. 93, 894 (1981).
12. D.P.G.Hamon und V.C.Trennery, J.Am.Chem.Soc. 103, 4962 (1981).
13. V.Vinković und Z.Majerski, J.Am.Chem.Soc. 104, 4027 (1982).
14. P.G.Gassman und G.S.Proehl, J.Am.Chem.Soc. 102, 6862 (1980).
15. M.L.Herr, Tetrahedron 1977, 1897.
16. K.B.Wiberg und F.H.Walker, J.Am.Chem.Soc. 104, 5239 (1982).
17. K.B.Wiberg und J.J.Wendoloski, J.Am.Chem.Soc. 104, 5679 (1982).

18. K.B.Wiberg und R.A.Fenoglio, J.Am.Chem.Soc. 90, 3395 (1968).
19. H.-G.Zoch, G.Szeimies, T.L.Butkowskyj-Walkiw, M.van.Meersche, G.Germain und J.-P.Declercq, Chem.Ber. 114, 3896 (1981).
20. T.L.Butkowskyj-Walkiw, Dissertation, Univ. München, 1985.
21. G.V.Boyd in The Chemistry of Acid Derivatives, Supplement B, I, The Chemistry of Functional Groups, S.Patai, Ed., Interscience Publishers, London, New York, Sydney, Toronto, 1979, S.500.
22. A.T.Nielsen und W.J.Houlihan, Org.React. 16, 1 (1968).
23. S.Y.Dayagi und Y.Degani in The Chemistry of the Carbon-Nitrogen-Double Bond, The Chemistry of Functional Groups, S.Patai, Ed., Interscience Publishers, London, New York, Sydney, Toronto, 1970, S.61.
24. K.P.C.Vollhardt, Synthesis 1975, 765.
25. L.A.Last, E.R.Fretz und R.M.Coates, J.Org.Chem. 47, 3211 (1982).
26. H.O.House, Modern Synthetic Reactions, Sec.Ed., W.A.Benjamin, Inc., Menlo Park, California, 1972, S.150.
27. J.Meinwald, C.Swithenbank und A.Lewis, J.Am.Chem.Soc. 85, 1880 (1963).
28. G.L.Closs und L.E.Closs, J.Am.Chem.Soc. 85, 2022 (1963).
29. N.Muller und D.E.Pritchard, J.Chem.Phys. 31, 768 (1959).
30. A.-D.Schlüter, Dissertation, Univ. München, 1984.
31. B.A.Kazansky, Y.N.Bubnov, S.V.Zotova, N.M.Abramova, V.G.Kiseler und B.M.Mikhailov, Tetrahedron Lett. 1974, 567.
32. H.M.Cohen, J.Organomet. 9, 375 (1967).
33. G.Szeimies, F.Philipp, O.Baumgärtel und J.Harnisch, Tetrahedron Lett. 1977, 2135.
34. K.B.Wiberg, G.M.Lampman, R.P.Liula, D.S.Connor, P.Schertler und J.Lavanish, Tetrahedron 1965, 2749.
35. L.A.Paquette und G.Zon, J.Am.Chem.Soc. 96, 224 (1974).

36. R.T.Taylor und L.A.Paquette, J.Org.Chem. 43, 242 (1978).
37. siehe z.B. M.Schlosser, J.Organometal.Chem. 8, 9 (1967).
38. H.Geywitz, Diplomarbeit, Univ. München 1982.
39. a) M.Christl, Chem.Ber. 108, 2781 (1975).  
b) Lit. 36.
40. J.March, Advanced Organic Chemistry, Sec.Ed., McGraw-Hill, Inc., 1977, S.322.
41. Organikum, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974, S.516.
42. K.B.Wiberg und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 92, 571 (1970).
43. K.B.Wiberg und B.A.Hess, J.Am.Chem.Soc. 89, 3015 (1967).
44. W.G.Dauben und W.T.Wipke, J.Org.Chem., 32, 2976 (1967).
46. K.L.Williamson, L.A.Lauford und C.R.Nicholson, J.Am.Chem.Soc. 86, 762 (1964).
45. H.Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983, S.319.
47. H.O.Kalinowski, S.Berger und S.Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S.108.
48. S.Hoz in The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Z.Rappaport, Ed., Wiley, New York, im Druck.
49. M.J.Jorgenson, Org.React. 18, 1 (1970).
50. H.Kröper in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 6/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963.
51. a) W.Adam, J.Bacza und Ju-Chao-Liu, J.Am.Chem.Soc. 94, 2000 (1972).  
b) J.H.Brewster und C.I.Ciotti, Jr., J.Am.Chem.Soc. 77, 6214 (1955).
52. R.B.Woodward, F.E.Bader, H.Bickel, A.J.Frey und R.W.Kirstead, Tetrahedron 1958, 1.
53. M.Hesse, H.Meier und B.Zeh in Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie, S.56, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
54. Lit. 26, S.257.

55. a) H.H.Sisler, J.D.Buch und C.E.Accountins,  
J.Am.Chem.Soc. 70, 3827 (1948).  
b) J.R.Holum, J.Org.Chem. 26, 4814 (1961).
56. J.C.Collins, W.R.Hess und F.J.Frank, Tetrahedron  
Lett. 1968, 3363.
57. E.J.Corey und J.W.Suggs, Tetrahedron Lett. 1975, 2647.
58. A.J.Marcuso und D.Swern, Synthesis 1981, 165.
59. K.C.Bishop III, Chem.Rev. 76, 461 (1976).
60. H.Firouzabadi und E.Ghaderi, Tetrahedron Lett.  
1978, 839.
61. J.Morf, Univ. München, persönliche Mitteilung.
62. i.Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical  
Reactions, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane,  
Toronto, 1976, S.115..
63. J.Harnisch, H.Legner, U.Szeimies-Seebach und G.  
Szeimies, Tetrahedron Lett. 1978, 3683.
64. H.-G.Zoch, Dissertation, Univ. München 1982.
65. J.M.Lehn und G.Wipff, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 747 (1973).
66. K.B.Wiberg und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1968, 1235.
67. M.Christl, U.Heinemann und W.Kristoff, J.Am.Chem.Soc.  
97, 2299 (1975).
68. R.B.Woodward und R.Hoffman, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
69. M.J.S.Dewar, Angew.Chem. 83, 859 (1971).
70. K.-D.Baumgart, Dissertation, Univ. München 1983.
71. H.Rapaport und H.N.Reist, J.Am.Chem.Soc. 77, 480 (1955).
72. M.Fetizon, M.Golfier und J.-M.Louis, J.Chem.Soc.  
Chem.Comm. 1969, 1102.
73. A.McKillop und D.W.Young, Synthesis 1979, 401.
74. H.M.Cohen, J.Organomet. 9, 375 (1967).
75. M.S.Baird, S.R.Buxton und M.Mitra, Tetrahedron  
Lett. 1982, 2701.
76. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag  
Chemie, Weinheim, 8. Aufl., Ag, Teil B 3, S.274.
77. O.Jübermann in Houben-Weyl, Methoden der Organischen  
Chemie, 4. Aufl., Bd. 1/1, S.310, Georg Thieme Ver-  
lag, Stuttgart, 1958.
78. J.Muzart, Synthesis 1982, 60.

79. a) W.R.Dunnavant und Ch.R.Hauser, J.Org.Chem. 25, 503 (1960).  
b) J.F.Garst, J.Chem.Educ. 56, 721 (1979).
80. K.C.Nicolaou, W.E.Barnette und R.L.Magolda, J.Am.Chem.Soc. 101, 766 (1979).
81. Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse danke ich G.Germain, Université de Louvain und O.Dideberg, Université de Liège.
82. John und Günther, Z.physiol.Chem. 24, 51 (1938).
83. E.J.Corey und M.Chaykovsky, J.Am.Chem.Soc. 87, 1345 (1965).
84. W.W.Epstein und F.W.Sweat, Chem.Rev. 67, 247 (1967).
85. K.B.Wiberg, Physical Organic Chemistry, Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1964, S.351.
86. a) G.Berti, Top.Stereochem. 7, 210 (1973).  
b) M.Ballester, Chem.Rev. 55, 283 (1955).
87. C.R.Johnson und T.R.Bade, J.Org.Chem. 47, 1205 (1982).
88. L.A.Grob und P.W.Schieß, Angew.Chem. 79, 1 (1967).
89. a) P.A.Argabright, J.E.Hofmann und A.Schriesheim, J.Org.Chem. 30, 3233 (1965).  
b) G.A.Russell und H.-D.Becker, J.Am.Chem.Soc. 85, 3407 (1963).
90. C.J.Collins und J.F.Eastham in The Carbonyl Group, The Chemistry of Functional Groups, S.Patai, Ed., Interscience Publishers, London, New York, Sydney, Toronto, 1966, S.778.
91. a) R.C.Fuson, Chem. Rev. 16, 1 (1935).  
b) S.Krishnamurthy, J.Chem.Ed. 59, 543 (1982).
92. a) G.Wittig, Angew.Chem. 68, 505 (1956).  
b) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 71, 260 (1959).  
c) A.Maercker, Org.React. 14, 270 (1965).
93. G.Wittig, H.Eggers und P.Duffner, Chem.Ber. 619, 10 (1958).
94. R.Breslow, W.Horspool, H.Sugiyama und W.Vitale, J.Am.Chem.Soc. 88, 3677 (1966).
95. K.Dimroth, G.Pohl und H.Follmann, Chem.Ber. 99, 634 (1966).

96. a) M.H.Beeby und F.G.Mann, J.Chem.Soc.(London) 1949, 1802.  
b) Lit. 87.
97. a) P.Welzel, Nachr.Chem.Tech.Lab. 31, 814 (1983).  
b) J.E.McMurry, Acc.Chem.Res. 16, 405 (1983).
98. a) J.E.McMurry und M.P.Fleming, J.Am.Chem.Soc. 96, 4708 (1974).  
b) T.Mukaiyama, T.Sato und J.Hanna, Chem.Lett. 1973, 1041.  
c) S.Tyrlik und I.Wolochowicz, Bull.Soc.Chim.F. 1973, 2147.
99. R.Dams, M.Malinowski, I.Westdorp und H.Y.Geise, J.Org.Chem. 47, 248 (1982).
100. A.L.Baumstark, C.J.McCloskey und K.E.Witt, J.Org.Chem. 43, 3609 (1978).
101. K.B.Wiberg, F.H.Walker, W.E.Pratt und J.Michl, J.Am.Chem.Soc. 105, 3638 (1983).
102. K.B.Wiberg und B.A.Hess, J.Org.Chem. 31, 2250 (1966).
103. W.R.Moore, S.S.Hall und L.Langmann, Tetrahedron Lett. 1969, 4353.
104. Y.Gaoni und A.Tomazic, J.Am.Chem.Soc. 50, 2948 (1985).
105. G.A.Russel, E.Sabourin und G.J.Mikol, J.Org.Chem. 31, 2854 (1966).
106. a) H.C.Brown und H.M.Hess, J.Org.Chem. 34, 2206 (1969).  
b) M.R.Johnson und B.Rickborn, J.Org.Chem. 35, 1041 (1970).
107. J.E.McMurry, M.P.Fleming, K.L.Kees und L.P.Krepski, J.Org.Chem. 43, 3255 (1978).
108. L.Reggel, R.A.Friedel und I.Wender, J.Org.Chem. 22, 891 (1957).
109. M.Gomberg und W.E.Bachmann, J.Am.Chem.Soc. 49, 241 (1927).
110. A.A.P.Schreibmann, Tetrahedron Lett. 1970, 4271.
111. M.S.Newman, J.Org.Chem. 26, 582 (1961).
112. a) B.R.Mundy, D.R.Bruss, Y.Kim, R.D.Larsen und R.J.Warner, Tetrahedron Lett. 1985, 3927.

- b) B.R.Mundy, R.Srinivasa, Y.Kim, T.Dolph und R.J.Warnet, J.Org.Chem. 47, 1657 (1982).
113. K.B.Wiberg, J.Am.Chem.Soc. 105, 1227 (1983).
114. a) S.W.Benson, F.R.Gruickshank, D.M.Golden, G.R.Haugen, H.E.O'Neal, A.S.Rodgers, R.Shaw und R.Walsh, Chem.Rev. 69, 279 (1969).
- b) P.v.R.Schleyer, J.E.Williams und K.R.Blanchard, J.Am.Chem.Soc. 92, 2377 (1969).
115. W.F.Maier und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 103, 1891 (1981).
116. a) K.B.Wiberg und D.S.Connor, J.Am.Chem.Soc. 88, 4437 (1966).
- b) K.B.Wiberg und D.S.Connor, Tetrahedron Lett. 1964, 531.
117. W.E.Parham und L.D.Jones, J.Org.Chem. 41, 2704 (1976) und dort zitierte Literatur.
118. D.Seebach und H.Neumann, Chem.Ber. 107, 847 (1974).
119. R.J.Boatman, B.J.Whitlock und H.W.Whitlock, J.Am.Chem.Soc. 99, 4822 (1977).
120. R.M.Coates und E.R.Fretz, Tetrahedron Lett. 1977, 1955.
121. R.M.Coates und L.A.Last, J.Am.Chem.Soc. 105, 7322 (1983).
122. W.Tischer, Univ. München, persönliche Mitteilung.
123. J.E.Baldwin, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1976, 734.
124. a) E.J.Corey und M.Chaykovsky, J.Am.Chem.Soc. 84, 3782 (1962).
- b) V.Franzen und H.E.Driessen, Tetrahedron Lett. 1962, 661.
125. a) E.J.Corey und M.Chaykovsky, J.Am.Chem.Soc. 84, 867 (1962).
- b) E.J.Corey und M.Chaykovsky, J.Am.Chem.Soc. 87, 1353 (1965).
- c) E.J.Corey und M.Chaykovsky, Org.Syn. 49, 78 (1969).
126. L.Hevesi, J.B.Nagy, A.Krief und E.G.Derouane, Org.Magn.Reson. 10, 14 (1977) und dort zitierte Literatur.

127. A.Greenberg, Tetrahedron Lett. 1978, 3509.
128. M.D.Newton und J.M.Schulman, J.Am.Chem.Soc. 94, 767 (1972).
129. a) F.T.Fang, J.K.Koch und G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc. 80, 563 (1958).  
b) C.S.Marvel und V.C.Sekeva, Org.Synth. 20, 50 (1949).  
c) M.E.Jung und T.J.Shaw, J.Am.Chem.Soc. 102, 6304 (1980).
130. a) R.Appel und M.Halstenberg in Organophosphorus Reagents in Organic Chemistry, J.I.G.Cadogan, Ed., Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco, 1979, S.387-431.  
b) R.Appel, Angew.Chem. 87, 863 (1975).
131. B.A.Arbusow, Pure Appl.Chem. 9, 307 (1964).
132. K.Triplett und M.D.Kurtis, J.Organomet.Chem. 107, 23 (1976).
133. G.R.Wilson und A.G.Smith, J.Organomet.Chem. 26, 557 (1961).
134. A.Pross, Acc.Chem.Res. 18, 212 (1985) und dort zitierte Literatur.
135. R.C.Fort,Jr. und P.v.R.Schleyer in Advances in Alicyclic Chemistry, Bd.1, S.283, H.Hart und G.J.Karabatsos, Eds., Academic Press, New York, London, 1966.
136. J.Belzner, Univ. München, persönliche Mitteilung.
137. B.J.Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig, 1974, S.62-64.
138. K.Semmler, G.Szeimies und J.Belzner, J.Am.Chem.Soc. 107, 6410 (1985).
139. K.B.Wiberg, W.P.Dailey, F.H.Walker, S.T.Waddell, L.S.Crocker und M.D.Newton, J.Am.Chem.Soc. 107, 7247 (1985).
140. J.Michl, G.J.Radziszewski, J.W.Downing, K.B.Wiberg, F.H.Walker, R.D.Miller, K.Kovacic, M.Jawdosziuk und V.Bonacic-Koutecky, Pure Appl.Chem. 55, 315 (1983).

141. L.Hedberg und K.Hedberg, J.Am.Chem.Soc. 107, 7247, (1985).
142. a) G.Szeimies, A.Schloßer, F.Philipp, P.Dietz und W.Mickler, Chem.Ber. 111, 1922 (1978).  
b) P.Dietz und G.Szeimies, Chem.Ber. 111, 1938 (1978).
143. N.O.Nilsen, L.Skattebøl, M.S.Baird, S.R.Buxton und P.Slowey, Tetrahedron Lett. 1984, 2887.
144. A.Düker und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 1985, 3555.
145. M.S.Baird und A.G.W.Baxter, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1979, 210.
146. J.E.Jackson und L.C.Allen, J.Am.Chem.Soc. 106, 591 (1984).
147. M.D.Newton und J.M.Schulman, J.Am.Chem.Soc. 94, 773 (1972).
148. W.-D.Stohrer und R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 94, 778 (1972).
149. P.Chakrabarti, P.Seiler, J.D.Dunitz, A.-D.Schlüter und G.Szeimies, J.Am.Chem.Soc. 103, 7378 (1981).
150. E.Honegger, H.Huber, E.Heilbronner, W.P.Dailey und K.B.Wiberg, J.Am.Chem.Soc. 107, 7172 (1985).
151. W.Bunge in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4.Aufl., Bd.I/2, S.765, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959.  
J.A.Riddick und W.B.Bunger in Techniques of Chemistry, A.Weissberger, Herausgeber, Bd.II, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toron Toronto, 1970.
152. H.Gilman und F.K.Cartledge, J.Organomet.Chem. 2, 447 (1964).  
R.R.Turner, A.G.Altenu und T.C.Cheng, Analyt.Chem. 42, 1835 (1970).
153. S.C.Watson und J.F.Eastham, J.Organomet.Chem. 9, 165 (1967).
154. W.R.Moore, H.R.Ward und R.F.Merritt, J.Am.Chem.Soc. 83, 2019 (1961).
155. R.Otto und O.v.Gruber, Liebigs Ann.Chem. 142, 92 (1867).



## Lebenslauf

|                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Geburtsdatum:          | 7. September 1955                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Geburtsort:            | Ingolstadt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Eltern:                | Erwin Semmler, Technischer Angestellter<br>Elsa Semmler, geb. Martin                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Schulbesuch:           | 1961 - 1965 Paul Gerhardt Volksschule,<br>Ingolstadt<br>1965 - 1975 Christoph-Scheiner-Gymnasium,<br>Ingolstadt<br>Mai 1975 Abitur                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Wehrdienst:            | 1975 - 1976 Oberstimm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Studium:               | 1976 - 1982 Chemiestudium an der<br>Ludwig-Maximilians-Universität<br>München<br>Mai 1979 Diplomchemiker-Vorprüfung<br>Nov. 1981 Mündliche Diplomprüfung<br>Jan. - Sept. 1982 Anfertigung einer Diplomarbeit<br>unter Anleitung von Prof.Dr.G.<br>Szeimies am Institut für Orga-<br>nische Chemie der Universität<br>München<br>Nov. 1982 - Sept. 1985 Anfertigung einer Doktorarbeit<br>unter Anleitung von Prof.Dr.G.<br>Szeimies am Institut für Orga-<br>nische Chemie der Universität<br>München |
| Beruflicher Werdegang: | seit Nov. 1982 teilzeitbeschäftigte wiss.<br>Hilfskraft im Praktikum für<br>Mediziner am Institut für Orga-<br>nische Chemie der Universität<br>München                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |









